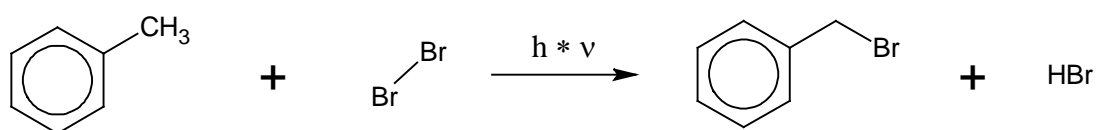


Gruppe 2 –Pflichtversuch

Fotochemische Halogenierung des Toluols

Reaktion:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 3 min
 Nachbereitung: 5 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Toluol	C ₇ H ₈	10 mL	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62	F, Xn	S 1
Brom	Br ₂	0,5 mL	26-35-50	7/9-26-45-61	T ⁺ , C, N	Keine Schülerexperimente erlaubt. (*)
Natriumthiosulfat-Lösung	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O _(aq)	200 mL	-	-	-	S 1

(*) Eine Ersatzstoffprüfung ist besonders wichtig.

Geräte und Materialien:

- Reagenzglas
- 500-W-Lampe
- 2 mL Spritze mit Kanüle

Versuchsaufbau:

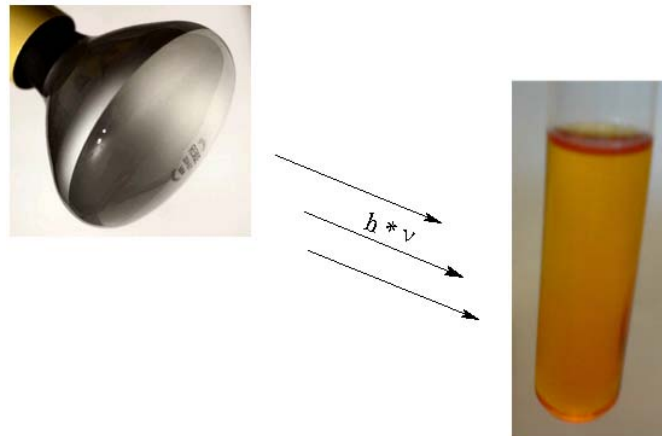


Abb. 1: Toluol-Brom-Gemisch, das von einer 500-W-Lampe bestrahlt wird.

Versuchsdurchführung:

Vorsicht: Bei der Reaktionsdurchführung entsteht das Tränengas Bromwasserstoff! Aufgrund des verwendeten Broms ist eine gesättigte Natriumthiosulfatlösung in ausreichender Menge bereitzuhalten.

In ein Reagenzglas werden 10 mL Toluol und 0,5 mL Brom gegeben. Anschließend ist das orange-braune Stoffgemisch mit einer 500-W-Lampe aus einer Entfernung von etwa 15 cm zu belichten.

Beobachtungen:

Zu Beginn des Versuches liegt eine klare, orange-braun gefärbte Lösung vor. Dieser Zustand bleibt stabil, solange die Lampe ausgeschaltet ist. Nach Einschalten der Lampe wird die Färbung schon nach etwa 10 Sekunden schwächer. Nach weiteren 20 Sekunden ist sie schließlich vollständig entfärbt. Es liegt nun eine farblose, klare Lösung vor.



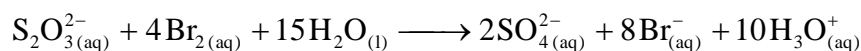
Abb. 2: a) vor der Beleuchtung



Abb. 3: b) nach der Beleuchtung

Entsorgung:

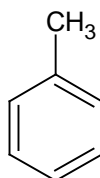
Das entstandene Gemisch aus Benzylbromid und Bromwasserstoff wurde mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, um das Brom zum reaktionsträgen Bromid-Ion umzusetzen.



Anschließend wurde die Lösung neutralisiert und in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.

Fachliche Analyse:

Beim Toluol handelt es sich um einen Aromaten. Die typischen Eigenschaften eines Aromaten erhält es durch einen Kohlenstoff-Sechs-Ring mit konjugierten Doppelbindungen.



Toluol

Durch die sp^2 -Hybridisierung der C-Atome des Ringsystems wird das Molekül planar. Das p-Orbital dieser C-Atome ist mit jeweils einem Elektron besetzt. Jeweils zwei dieser p-Elektronen sind an der Ausbildung einer π -Bindung beteiligt. Ein solches Elektronenbindungspaar wird auch als π -Elektronenpaar bezeichnet. Da in einem Aromaten alle p-Orbitale der sp^2 -hybridisierten C-Atome parallel ausgerichtet sind, wird ein ganzes π -Elektronensystem gebildet. Innerhalb dieses π -Elektronensystems kommt es zum alternierenden Ausbilden und Aufbrechen der π -Bindungen. 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. Durch die alternierenden Bindungen erfährt ein Aromat einen Stabilisierungseffekt. 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.

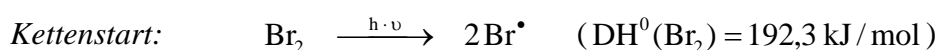
Die Resonanzstabilisierung eines aromatischen Systems erklärt auch die relative Reaktionsträgheit von Aromaten gegenüber nichtaromatischen Doppelbindungssystemen. Zudem sind Aromaten im Gegensatz zu gesättigten Kohlenwasserstoffen gegenüber Halogenradikalen stabil. Die radikalische Halogenierung eines Aromaten würde zur Aufhebung der Doppelbin-

dungen und damit zum Verlust der Resonanzstabilität führen. Für die Aufhebung der Aromatizität muss somit ein großer Energiebetrag aufgebracht werden. Dies macht die Halogenierung eines aromatischen Systems energetisch äußerst ungünstig. Anders ist dies im Fall der Alkane. Hierbei kommt es durch die Ausbildung zweier Halogen-Wasserstoff-Bindungen zu einem Energiegewinn. Die Bevorzugung einer radikalischen Bromierung eines Alkans gegenüber einem aromatischen System kann anhand von Toluol verdeutlicht werden. Der Benzolring des Toluols trägt als funktionelle Gruppe eine Methylgruppe. Neben den Eigenschaften eines Aromaten besitzt es damit zusätzlich Eigenschaften, die man gesättigten C-H-Systemen, den Alkanen, zurechnet.

Werden Toluol und elementares Brom zusammengegeben, so zeigt sich zunächst keine Reaktion. Das elementare Brom ist ohne weiteres nicht dazu in der Lage das Toluol zu bromieren. Das Toluol-Brom-Gemisch behält die charakteristische orange-braune Färbung des Broms. Bei Raumtemperatur, unter Ausschluss von Licht und ohne die Zugabe eines Katalysators ist die Lösung stabil.

Theoretisch sind jedoch zwei Reaktionen denkbar. Eine Bromierung der Methylgruppe kommt ebenso in Frage wie eine Bromierung des Kerns von Toluol. Dabei ist eine selektive Bromierung der Methylgruppe von Toluol nach der SSS-Regel (Sonne, Siedehitze, Seitenkette) möglich. Durch die Zufuhr von Energie mittels Licht oder Wärme kann eine Radikalkettenreaktion in Gang gesetzt werden mit der gezielt das Benzylbromid synthetisiert wird, also eine Bromierung der Seitenkette des Aromaten stattfindet. Die Selektivität der Reaktion lässt sich wie oben bereits ausgeführt wurde auf die hohe Resonanzstabilität des Benzolrings zurückführen.

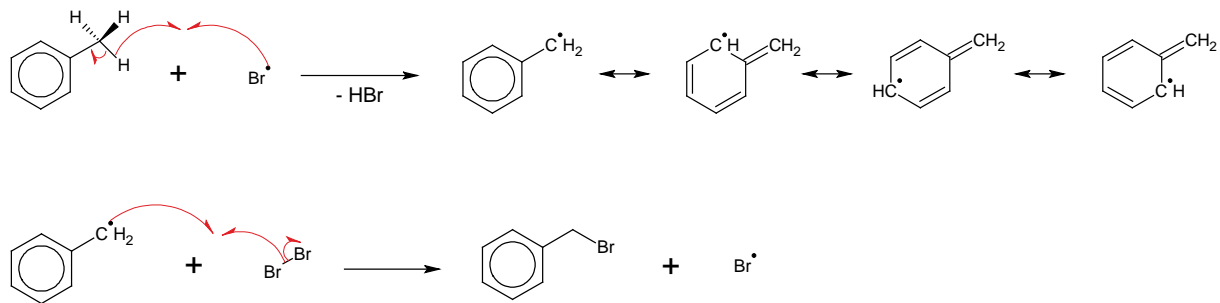
Die Aktivierungsenergie der Startreaktion einer radikalischen Bromierung beträgt 192,3 kJ/mol. Dieser Energiebetrag wird für den homolytischen Bindungsbruch des Broms, also für die Radikalbildung benötigt. Dies kann z. B. durch Erhitzen der Lösung auf Temperaturen oberhalb von 300 °C geschehen. Einfacher ist es jedoch die Radikalbildung durch die Einstrahlung von Licht zu starten. Da elementares Brom unter Bestrahlung von Tageslicht in zwei Bromatome zerfällt, kann zum Induzieren der Startreaktion eine einfache 500 W Lampe verwendet werden. Der Reaktionsschritt der Radikalbildung wird als Kettenstart bezeichnet.



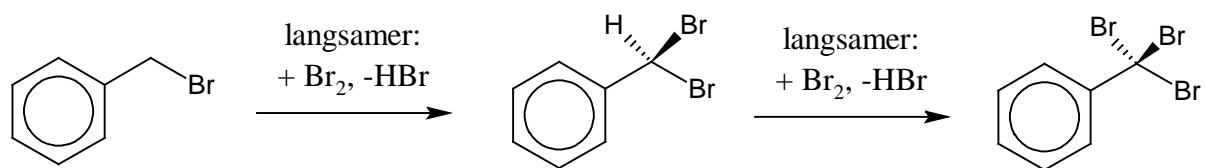
Sobald Bromradikale in der Lösung vorliegen, reagieren diese unter der Bildung von Benzylradikalen und Bromwasserstoff weiter. Dabei wird selektiv ein Wasserstoffatom der

Methylgruppe abgespalten, da das daraus hervorgehende Radikal durch Resonanz mit dem Aromaten besonders gut stabilisiert werden kann. Das Benzylradikal reagiert sofort mit einem Brommolekül unter der Bildung eines weiteren Bromradikals weiter. Neben der Bildung des Endprodukts wird durch die Bildung eines neuen Bromradikals die Reaktionskette am Laufen gehalten. Somit werden diese Reaktionsschritte auch als Kettenfortpflanzung bezeichnet.

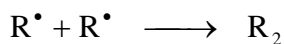
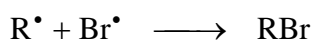
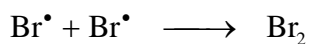
Kettenfortpflanzung:



Als Hauptprodukt erhält man das einfach bromierte Benzylbromid, da sich das zweifach bromierte Benzylbromid knapp zehnmal langsamer als das Benzylbromid bildet. Das dreifach bromierte Benzotribromid bildet sich ebenfalls knapp zehnmal langsamer als das Benzylbromid.



Ist die Reaktion einmal gestartet, kann sie über tausende von Zyklen laufen, bis sie schließlich zum Abbruch kommt. Zum *Kettenabbruch* können sämtliche Kombinationen zweier Radikale führen:



Sind alle Brommoleküle verbraucht, so entfärbt sich die Lösung. Es stehen nun keine farbgebenden Brommoleküle mehr zur Verfügung. Alle erhaltenen Produkte sind farblos, so dass eine klare Flüssigkeit zurückbleibt. Die Entfärbung zeigt damit das Ende der Reaktion an.

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>Gesättigte Kohlenwasserstoffe:</u> Chemische Reaktionen (Verbrennung, Halogenierung); Mechanismus der radikalischen Substitution.
11G.1	<u>Gesättigte Kohlenwasserstoffe:</u> Chemische Reaktionen (Verbrennung, Halogenierung); Mechanismus der radikalischen Substitution. (Falls in der 10. Klasse nicht geschafft.)
11G.1	<u>Aromatische Kohlenwasserstoffe:</u> Mesomerie.

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zur Standardausrüstung einer chemischen Sammlung. Der Versuchsaufbau ist unkompliziert und schnell realisierbar. Die benötigten Chemikalien werden im Reagenzglasmaßstab verwendet, was die Kosten des Versuchs gering hält. Versuchsaufbau, -durchführung und die anschließende Nachbereitung sind innerhalb einer Schulstunde ohne Probleme durchführbar. Damit ist dieser Versuch gut für die Anwendung in der Schule geeignet.

3. Durchführung

Der Gewünschte Effekt ist sehr gut zu beobachten und tritt schon nach kurzer Zeit ein. Die Entfärbung der intensiv braun-orange gefärbten Lösung ist auch aus größerer Entfernung erkennbar. Nach HessGiss Gefahrenstoff-Datenbank 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**, 2009; Zugriff: 19.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.