

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

**Schulversuch (Gruppe 6/Assistentenversuch):
Vergleich aliphatischer Alkohole und Phenole**

Es wird eine Versuchskette zur qualitativen Unterscheidung und zum Reaktionsverhalten von Alkoholen und Phenolen durchgeführt.

Reaktionsgleichungen

s. 'Fachliche Analyse'

Chemikalien und eingesetzte Substanzen

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennz. / Bemerkung	Schuleinsatz (HessGiss und Soester Liste)
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	1 mL	11	7-16	F	SI
Phenol	C ₆ H ₅ OH	1 Spatelspitze	23/24/2 5-34- 48/20/2 1/22-68	24/25-26- 28.6- 36/37/39- 45	T, C	SI
Eisen(III)chlorid-Lsg.	FeCl ₃ ·6H ₂ O	wenige Tropfen	22-34	26-27- 36/37/39	C	SI
<i>tert</i> -Butanol	C ₄ H ₉ OH	1,5 mL	11-20	16-2-9	F, Xn	SI
Salzsäure konz.	HCl·H ₂ O	3 mL	34-37	26-45	C	SI
Methylenblau* H ₂ O	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI * H ₂ O	1 Tropfen	22	22-36/37	Xn	SI
Natriumnitrit	NaNO ₂	1 Spatelspitze	8-25- 50	45-61	O, T, N	SI, weitere Angaben beachten
Schwefelsäure konz.	H ₂ SO ₄	11 Tropfen	35	26-30-45	C	SI
Natronlauge 10%ig	NaOH * H ₂ O	50 ml	35	26-37/39- 45	C	SI

Geräte und Materialien

Reagenzgläser 6x

Reagenzglasständer

Pasteurpipette

Versuchsaufbau

~

Durchführung und Beobachtung

Qualitative Unterscheidung

In ein Reagenzglas wurde 1 mL Ethanol gegeben, in ein weiteres 1 mL wässrige Phenol-Lösung. Nun wurden jeweils wenige Tropfen der gelblichen FeCl_3 -Lösung mit der Pasteurpipette zugegeben. Es zeigte sich eine violette Färbung des Ansatzes mit der Phenol-Lösung, in dem Reagenzglas mit dem Ethanol hingegen erfolgte keine Farbreaktion (s. Abb. 1).

Abbildung 1: Phenol-Lösung (links) und Ethanol (rechts), jeweils mit FeCl_3

Reaktionsverhalten

In ein Reagenzglas wurde 1,5 mL *tert*-Butanol gegeben und 3 mL konzentrierte Salzsäure zugefügt. Es bildeten sich zwei Phasen aus, die durch eine Anfärbung mit Methylblau besser sichtbar gemacht werden konnten (s. Abb. 2).

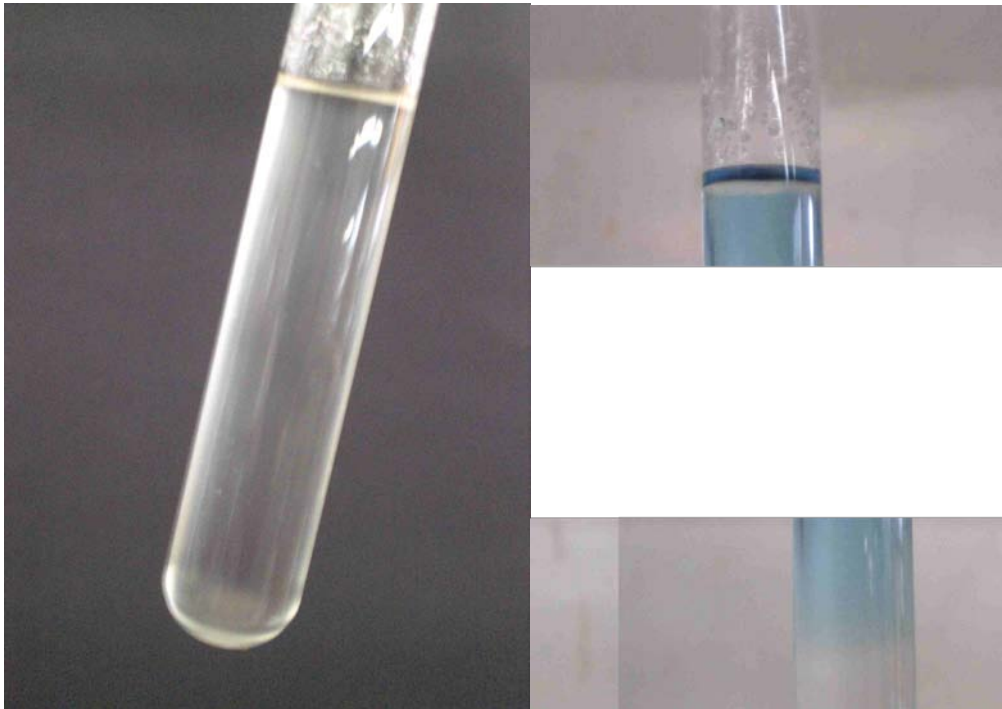


Abbildung 2: Ausbildung der Phasen (links). Die Phasengrenze wird erst durch Zugabe von Methylblau gut sichtbar (rechts).

Ein Phenol-Kristall wurde mit einer Spatelspitze Natriumnitrit zusammengegeben und dem Ansatz im Folgenden etwa 10 Tropfen Schwefelsäure mit der Pasteurpipette zugefügt. Es entstand eine rötliche Färbung, die nach Zugabe von einigen Tropfen Natronlauge ins Blaugrüne umschlug (s. Abb. 3).



Abbildung 3: Rötliche Färbung (links) und blaugrüne Färbung nach Zugabe der Natronlauge (rechts)

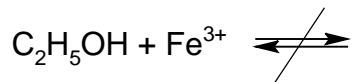
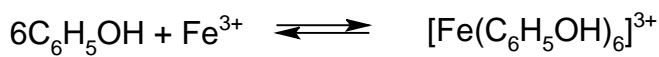
Entsorgung

Die Ansätze können neutral im organischen Lösungsmittelabfall entsorgt werden.

Fachliche Analyse

Qualitative Unterscheidung

Phenole bilden mit Eisen(III)-Salzen farbige Komplexe, so genannte Charge-Transfer-Komplexe. Dabei wird ein lockerer Zusammenschluss von Molekülen meist unterschiedlicher Art ohne kovalente Bindungen erzeugt. Hierbei ist eines der beteiligten Moleküle elektronenreich (Elektronendonator), das andere ist elektronenarm (Elektronenakzeptor). Bei der Bildung dieser Komplexe 'wandern' negative elektrische Ladungen reversibel vom Donator-Molekül zum Akzeptor-Molekül. In der Folge zeigen diese Komplexe charakteristische blaue, violette, grüne oder schwarze Farben. Durch diese Nachweisreaktion können prinzipiell Phenole von Alkoholen unterschieden werden. Sie ist jedoch leider nicht spezifisch für die Phenole, da ebenfalls Carbonsäuren, Enole und Benzolderivate mit Eisen(III)-Salzen farbige Komplexe bilden.



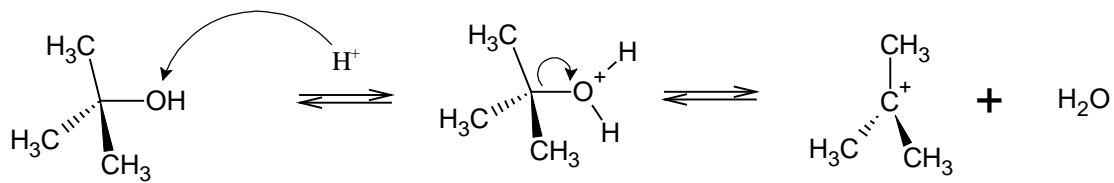
Der in diesem Versuch entstehende Eisen-Phenol-Komplex erzeugt eine violette Färbung des Ansatzes. Mit aliphatischen Alkoholen findet keine entsprechende Reaktion statt. Ursächlich hierfür scheint das σ -Bindungssystem der aliphatischen Alkohole und den hier ausschließlich wirkenden induktiven Effekten zu sein. Im Gegensatz dazu wirken in dem konjugierten Elektronensystem des Phenols vorwiegende mesomere Effekte, die eine derartige Komplexbildung stabilisieren.

Diese Farbreaktion findet eine prominente Anwendung in der Herstellung der so genannten Eisengallustinte. Die schwarze Farbe dieser Tinte wird durch die Komplexbildung zwischen Eisen(III)-Salzen und den in der Tinte enthaltenen Phenolen und Polyphenolen verursacht.

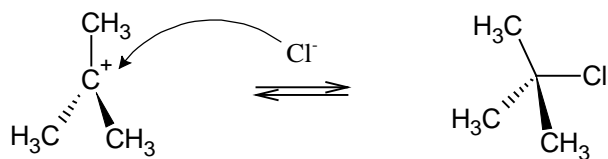
Reaktionsverhalten

Eine charakteristische Reaktion für aliphatische Alkohole ist die nucleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}1$). Im vorliegenden Fall wurde *tert*-Butanol mit Salzsäure versetzt. Durch die Protonierung der Hydroxylgruppe entsteht eine positive Ladung, welche die Polarisierung der Bindung zwischen

dem C-Atom und dem O-Atom verstärkt und damit die Hydroxyl-Gruppe zu einer 'guten' Abgangsgruppe macht.



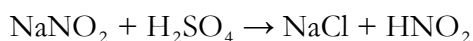
Durch die Abspaltung des Wassers entsteht ein Carbenium-Ion. Die Alkylgruppen des *tert*-Butylchlorides erzeugen einen starken +I-Effekt, der auf das Carbenium-Ion stabilisierend wirkt. Dieses Phänomen ist erklärbar durch die Hyperkonjugation, bei der angenommen wird, dass eine Überlappung zwischen dem p_z-Orbital des Carbenium-Ions mit den σ-C-H-Orbitalen stattfindet. Da dieser erste Reaktionsschritt monomolekular verläuft und geschwindigkeitsbestimmend wirkt, liegt eine Gesamtreaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung vor. Im zweiten Reaktionsschritt lagert sich das Chlorid-Ion an das Kohlenstoff an.



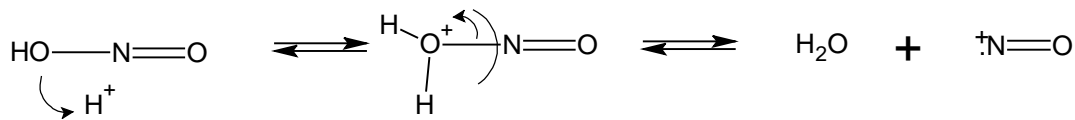
Es entsteht das *tert*-Butylchlorid, welches sich in dem durchgeführten Versuch in der oberen Phase sammelt. In der unteren Phase sammelt sich das Wasser und restliches Edukt.

Im weiteren Versuch wurde Phenol mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt. Die hier bevorzugte Reaktion ist die elektrophile Substitution (am Aromaten), den Vorgang bezeichnet man als Nitrosierung.

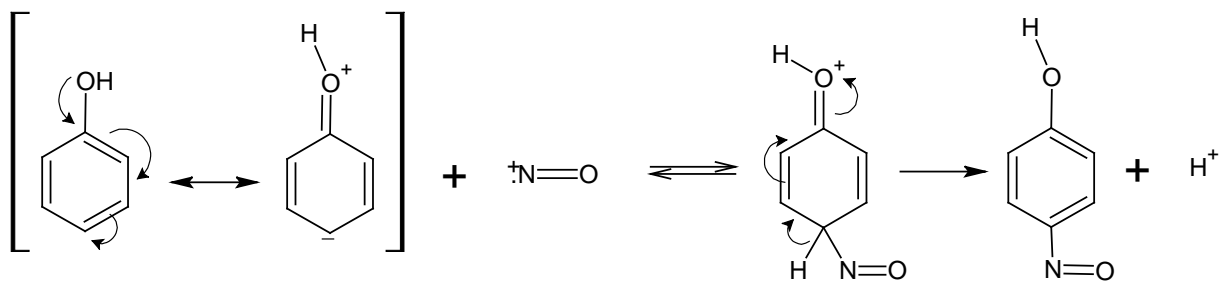
Zunächst entsteht aus dem Natriumnitrit die schwächere salpetrige Säure HNO₂, die durch die stärkere Säure freigesetzt wird.



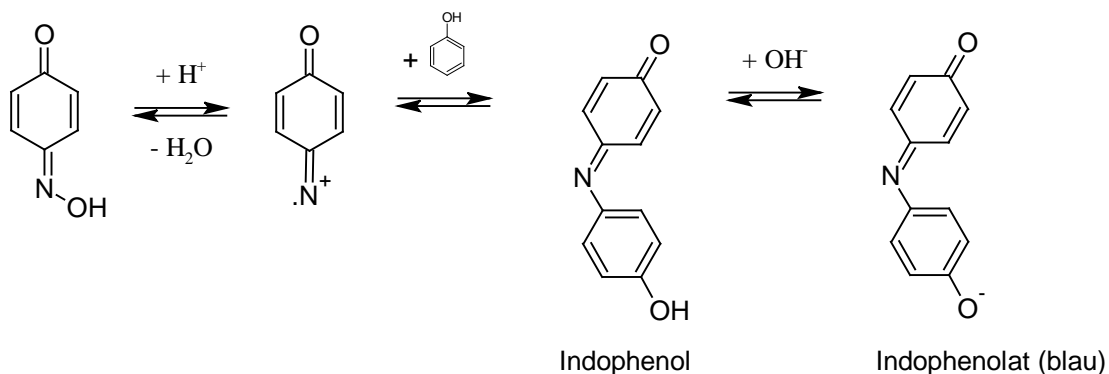
Die salpetrige Säure ist jedoch instabil und zerfällt im sauren Milieu durch Protonierung in das Nitrosyl-Kation und Wasser.



Das Nitrosyl-Kation greift das Phenol vorrangig in der p-Stellung an, das Verhältnis zur o-Stellung beträgt lediglich 15 : 1. Dies lässt sich auf die negative Polarisierung am aromatischen Ring zurückführen¹, im speziellen Fall wird die p-Stellung aufgrund der Tatsache bevorzugt, dass der -I-Effekt der Hydroxylgruppe in der o-Stellung schwächer polarisiert ist. Es bildet sich das p-Nitrosophenol.



Durch Tautomerie wandelt sich dieses in Benzochinonmonoxim um, welches in den folgenden Schritten durch eine erneute elektrophile Substitution (Protonierung der Hydroxylgruppe und nachfolgende Abspaltung des Wassers sowie folgende Anlagerung eines Phenols) zum Indophenol (rot/rosa) reagiert. Nach Zugabe von Natronlauge bemerkt man, dass sich das Indophenol wie ein pH-Indikator verhält – das hierbei resultierende Indophenolat verfärbt sich blaugrün.



¹ Anmerkung: Genauere Angaben zur Substitution von Phenol in den verschiedenen Stellungen wurden bereits in meinem Protokoll „Nitrierung von Phenol“ ausführlich behandelt.

Methodisch-didaktische Analyse

Die Versuche erfordern einen geringen Aufwand und sind einfach durchzuführen. Etwa 2 Minuten zur Vorbereitung, 5 Minuten zur Durchführung und 2 Minuten zur Nachbereitung sind jeweils höchstens einzuplanen.

Die Chemikalien sollten in jedem Schullabor vorhanden sein. Zudem kann der Versuch als Schülerversuch durchgeführt werden, da die verwendeten Chemikalien nach HessGiss (und Soester Liste) für den entsprechenden Einsatz erlaubt sind. Jedoch sollten entsprechende Sicherheitseinweisungen im Umgang mit Phenol (sowie Natriumnitrit) durchgeführt werden.

Die Versuche können im Rahmen der 10. Jahrgangsstufe zur Thematik der Alkohole durchgenommen werden. Da Phenole nicht explizit im Lehrplan aufgenommen worden sind, wäre eine Einordnung bei den Alkoholen anzuraten. Jedoch müssen für den ersten Versuch Grundlagen der Komplexchemie, für den zweiten und dritten Versuch die nucleophile und elektrophile Substitution sowie die Charakteristika der induktiven und mesomeren Effekte besprochen bzw. rekapituliert worden sein. Da der theoretische Hintergrund in diesem Fall eher anspruchsvoll ist, kann durchaus eine Durchführung in den Grund- und Leistungskursen der Oberstufe in Betracht gezogen werden. Grundsätzlich besteht natürlich auch die Möglichkeit, die einzelnen Versuche separat durchzuführen – dies erlaubt eine höhere Flexibilität in der Anpassung an die durchgenommene fachliche Thematik.

Die relativ schnell durchzuführenden Versuche rechtfertigen einen Einsatz im Unterricht nur, wenn ausdrücklicher Schwerpunkt auf der Vermittlung des theoretischen Hintergrundes gelegt werden soll. Zur jeweiligen Einführung in die genannten theoretischen Grundlagen eignen sich andere Versuche aufgrund der spektakuläreren bzw. interessanteren Durchführung eher (z.B. das schon beschriebene Beispiel der Eisengallustinte).

Literatur

Becker HGO: Organikum; 22. Auflage 2004, Wiley-VCH, Weinheim

Peter K, Vollhardt C, Schore NE: Organische Chemie, 4. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck 2007, Wiley-VCH, Weinheim

Idee aus:

Praxis der Naturwissenschaften, 1/34, 1985, S. 27-32 (28-29)

Weitere Quellen:

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/>; Version 2006/2007

Soester Liste; <http://h105.ath.cx/fwe.de/gefahrstoffdaten.de/index.html>; Zugriff am 14.12.08

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 14.12.08