

Versuchsprotokoll

Kernbromierung und Seitenkettenbromierung von Xylol

Gruppe 4, Typ: Assiversuch

1. Reaktionsgleichung

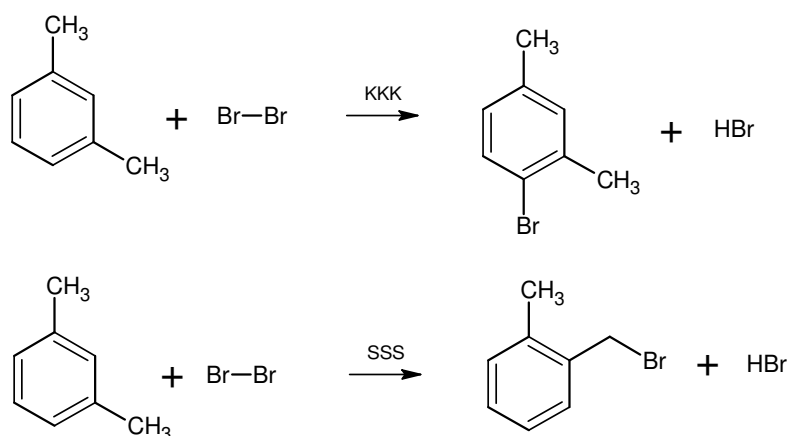


Abb. 1: Monosubstitution am Kern und an der Seitenkette

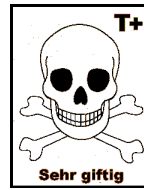
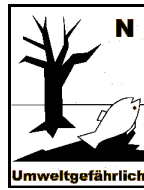
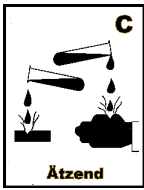
2. Zeitbedarf

	Teil 1	Teil 2
Vorbereitung	20 min	30 min
Durchführung	15 min	15 min
Nachbearbeitung	15 min	15 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
m-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Xn	10, 20/21, 38	25	S I
o-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Xn	10, 20/21, 38	25	S I
p-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Xn	10, 20/21, 38	25	S I
Brom	Br ₂	T+, C, N	26-35-50	1/2-7/9-26-45-61	LV
Natriumthiosulfat	Na ₂ SO ₃ · 5 H ₂ O	-	-	-	S I
Aluminiumchlorid	AlCl ₃	C	34	7, 8, 28.1, 45	S I

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

6 Reagenzgläser, 12 mL-Spritze mit Kanüle, Overhead-Projektor

5. Versuchsaufbau

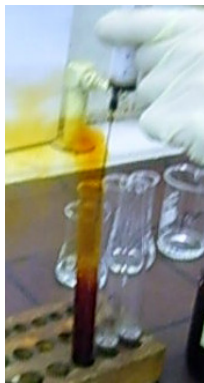


Abb. 2: Kernbromierung mit Katalysator

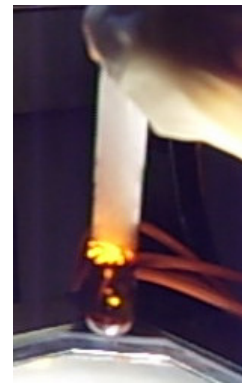


Abb. 3: Seitenkettenbromierung mit Lichtquelle

6. Versuchsdurchführung

Man gibt jeweils 5 mg Aluminiumchlorid in drei Reagenzgläser und füllt in das erste 5 mL m-Xylol, in das zweite 5 mL o-Xylol und in das dritte 5 mL p-Xylol. Anschließend wird in jedes Reagenzglas 0,48 mL Brom zugegeben. Die Zeit bis zur Entfärbung wird gemessen.

In einem zweiten Versuch erwärmt man je 4 mL m-, o- und p-Xylol und gibt je 1 mL Brom hinzu. Die Reagenzgläser werden vor die Lampe eines Overhead-Projektors gestellt. Auch wird die Zeit bis zur Entfärbung gemessen.

7. Beobachtung

Bei der Zugabe des Broms färben sich alle Lösungen braun. Die gemessene Zeit bis zur Entfärbung steht in Tabelle 1:

Tabelle 1: Gemessene Zeit bis zur Entfärbung

	Versuch 1	Versuch 2
m-Xylol	30 sek	keine vollständige Entfärbung
o-Xylol	2 min (nicht vollständig)	keine vollständige Entfärbung
p-Xylol	keine Entfärbung	keine Entfärbung

8. Entsorgung

Die Lösungen werden mit Natriumthiosulfat versetzt und neutral im Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

9. Fachliche Analyse

Die drei Konstitutionsisomere des Xylols sind Lösungsmittel, vor allem für Farbstoffe und finden Verwendung in der Herstellung von Kunststoffen. Des Weiteren werden sie Treibstoffen zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen. Zusammen mit den anderen Schadstoffen Benzol und Toluol können sie als BTX (Benzol, Toluol, Xylol) aus Lösungsmittelverwendung, Altablagerung (z.B. bei Gaswerken), Abgasen von Kraftfahrzeugen oder Versickern von Treibstoff als Schadstoffe ins Trinkwasser gelangen und somit zu Leberschäden oder chronischen Nervenschäden führen.

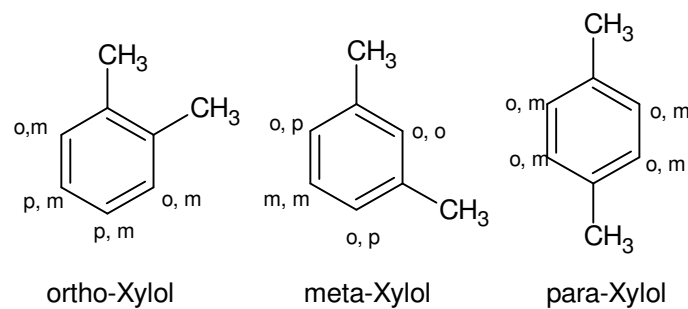


Abb. 4: Konstitutionsisomere des Xylols

Bei beiden Bromierung handelt es sich um eine Substitutionsreaktion. Erstere verläuft nach der KKK-Regel (Kälte, Katalysator, Kern), die zweite nach der SSS-Regel (Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette). KKK bedeutet, dass die Reaktion in der Kälte und in Anwesenheit eines Katalysators (in diesem Fall Aluminiumchlorid) durchgeführt wird. Die Substitution erfolgt am Kern des Moleküls.

Mit SSS hingegen ist gemeint, dass die Reaktion bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit von Licht stattfindet. Die Substitution erfolgt in diesem Fall an einer Seitenkette des Moleküls.

Bei der Kernbromierung dirigieren die Methylgruppen das angreifende Bromidion zu 60 % in para-Position, zu 40 % in ortho-Position und nur zu 1 % in meta-Position. Aus diesem Grund entstehen als Hauptprodukte bei der Bromierung von ortho-Xylol die beiden mittleren Moleküle, denn diese Positionen sind von je einer Methylgruppe in ortho- und von der anderen in para-Stellung.

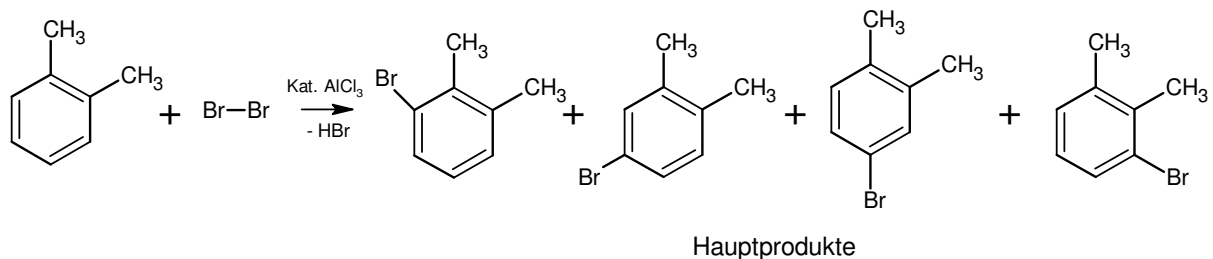


Abb. 5: Kernbromierung ortho-Xylol

Für die Bromierung von meta-Xylol ergeben sich demnach folgende (Haupt-)Produkte:

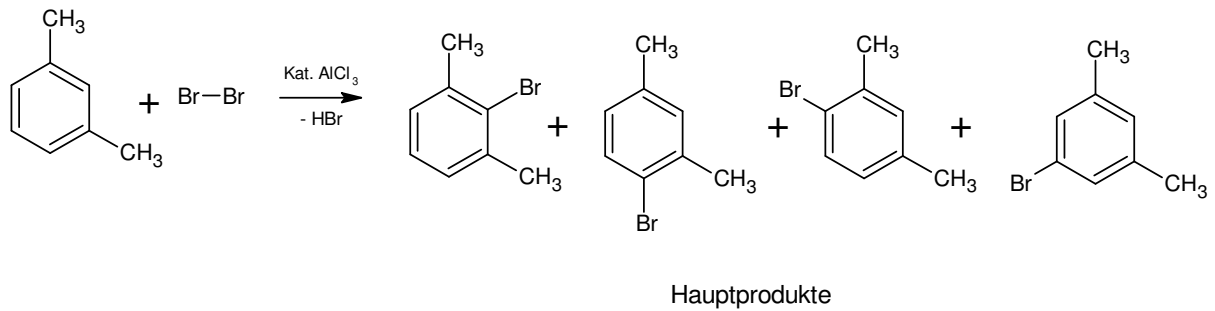


Abb. 6: Kernbromierung meta-Xylol

Für die Bromierung von para-Xylol ergeben sich diese vier Hauptprodukte:

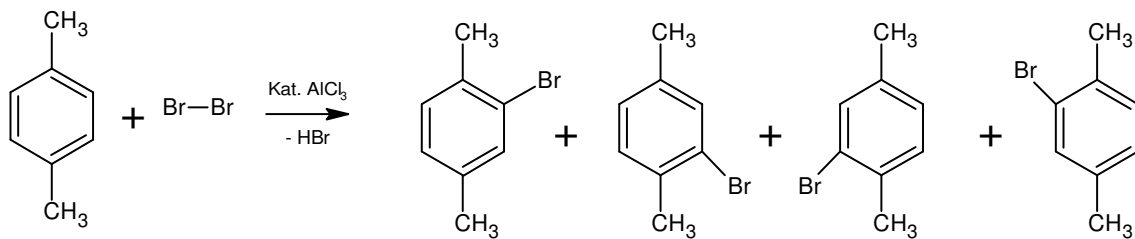


Abb. 7: Kernbromierung para-Xylol

Der Mechanismus wird am Beispiel der Bromierung von ortho-Xylol dargestellt und verläuft bei allen anderen Reaktionen analog. Die Doppelbindung aus dem Ring bindet das Bromidion. Die positive Ladung wird mesomeriestabilisiert. Schließlich spaltet sich das Wasserstoffatom ab, wodurch sich die Doppelbindung im Ringsystem wieder ausbildet und HBr entsteht.

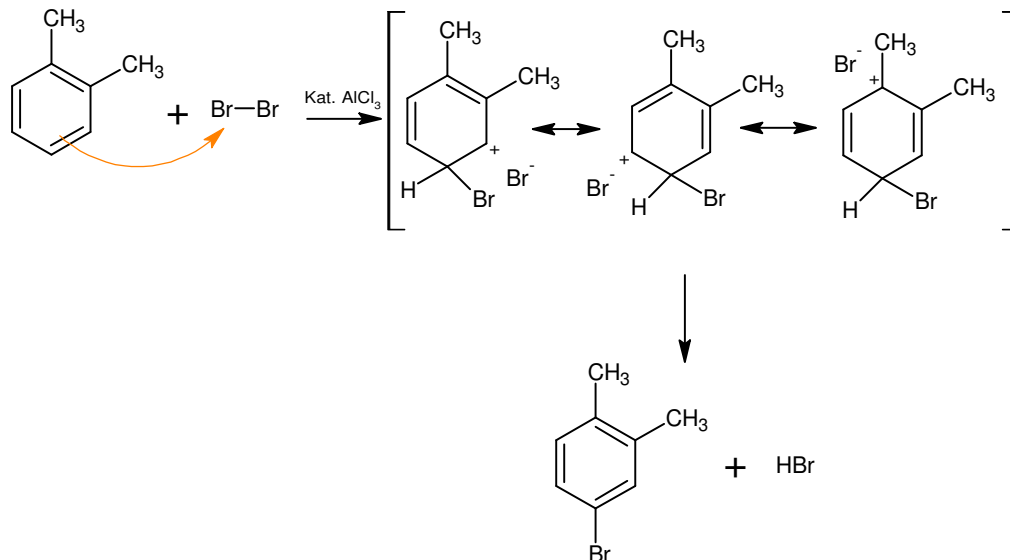


Abb. 8: Mechanismus der Kernbromierung am Beispiel ortho-Xylol

Betrachtet man die Reaktionsgeschwindigkeiten, so fällt auf, dass das m-Xylol am schnellsten reagiert und o- und p-Xylol sich ähnlich langsam verhalten. Das m-Xylol hat drei Kohlenstoffatome, die doppelt aktiviert werden durch die zwei Methylgruppen (vgl. Abb. 3) in o,o- und zwei in o, p-Position. Die

anderen beiden Isomere haben jeweils vier Kohlenstoffatome, die einfach aktiviert werden in o, m- und p, m-Position. Gemeint ist damit, dass die Substituenten in o-Stellung zu 40 %, in p-Stellung zu 60 % und in m-Stellung lediglich zu 1 % dirigiert werden. Das 1 % kann dementsprechend vernachlässigt werden, weil es so gut wie keine Aktivierung bewirkt. Die Stärke der Aktivierung beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit. Demnach ist die Reaktion von m-Xylol mit Brom am schnellsten und die Reaktionen von o- und p-Xylol brauchen in etwa gleich lange.

Die Bromierung nach der SSS-Regel hingegen bildet Radikale aus. Durch die Lichtenergie wird das Br_2 homolytisch gespalten und es entstehen zwei Bromradikale. Das Bromradikal greift sich einen Wasserstoff von der Methylgruppe des Xylols und bildet HBr. Das Xylol hingegen wird zum Radikal und stabilisiert dies über insgesamt vier Strukturen. Im nächsten Schritt wird wieder Br_2 homolytisch gespalten und das Xylol-Radikal greift sich eines dieser Bromradikale und bindet es. Das andere Bromradikal reagiert an anderer Stelle mit Xylol weiter.

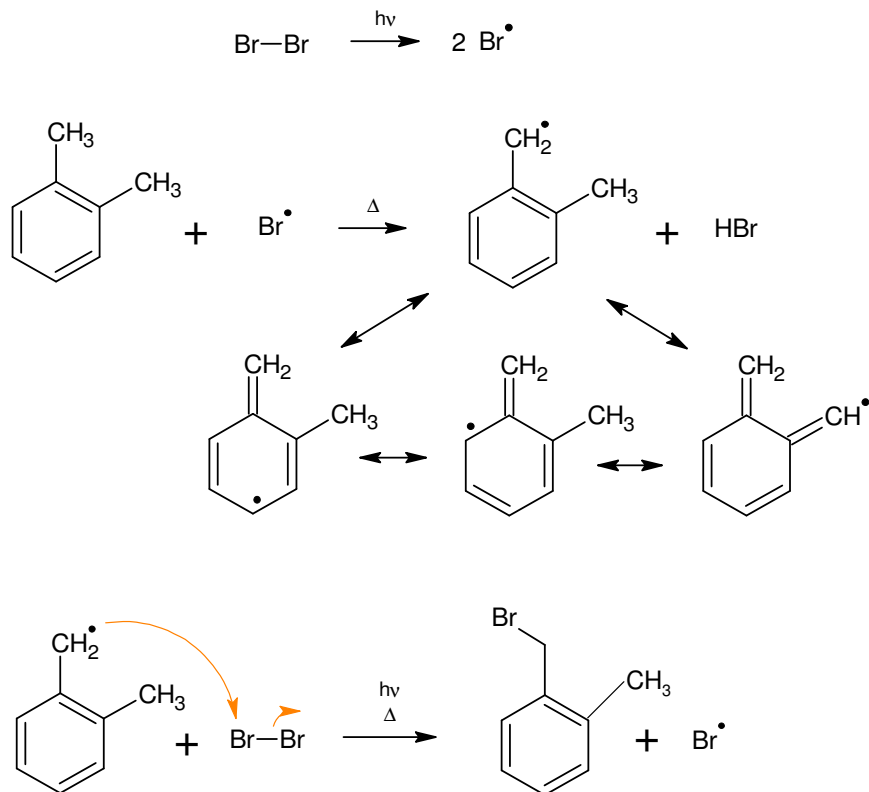


Abb. 9: Mechanismus Seitenkettenbromierung am Beispiel ortho-Xylol

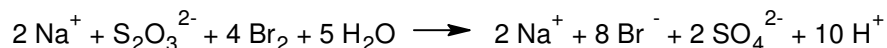
Die Reaktion stoppt, wenn zwei Radikale aufeinander treffen und sich zu einem Molekül zusammenschließen.

Nach diesem Mechanismus kann jedes Xylol bis zu sechs Mal bromiert werden, so dass an jeder Methylgruppe die drei Wasserstoffatome durch Bromidionen ersetzt werden und die Seitenkette zur Tribrommethyl-Gruppe wird.

m-Xylol ist das stabilste und damit energiereichste der drei Molekül, da die negativen Ladungen in ortho- und para-Position liegen und sich eine Methylgruppe an diesen Positionen negativ auf die

Energie auswirkt (vgl. Abb. 9). Bei diesem Versuch reagiert p-Xylol am schnellsten, da dessen Aktivierungsenergie im Übergangszustand am kleinsten ist, weil die beiden Methylgruppen so weit wie möglichsten auseinander liegen und somit weniger destabilisierend wirken als die Methylgruppen des o-Xylols.

Brom ist extrem giftig. Vor der Entsorgung wird es deshalb mit Natriumthiosulfat versetzt, um es zu reduzieren und damit unschädlich zu machen:



Richtig funktioniert hat nur der erste Versuch, also die Kernbromierung des m-Xylols. Eine Ursache könnte sein, dass zu viel Brom hinzu gegeben wurde.

10. Didaktische Analyse

Dieser Versuch ist für die Schule nicht geeignet. Es muss sehr viel mit dem extrem giftigen Brom gearbeitet werden und die Schüler dürfen nur zusehen, da die Versuche nur vom Lehrer durchgeführt werden dürfen. Die Bromierung von Xylol verwirrt die Schüler, weil diese Substanz in drei Stereoisomeren vorliegt und jedes davon etwas anders reagiert. Es muss nicht nur unter der Kern- und der Seitenkettenbromierung unterschieden werden, sondern auch noch welche dirigierenden Wirkungen der Methylgruppen vorhanden sind. Diese sechs Versuche sind zusammen sehr unübersichtlich. Hier würde sich wenn eher die Substanz Toluol anbieten, denn diese trägt nur eine Methylgruppe. Im Falle des Xylols müssten die Schüler sehr vertraut mit dirigierenden Wirkungen von Substituenten sein.

Der materielle Aufwand ist zwar nicht sehr hoch, der zeitliche jedoch umso mehr. Die Entfärbungen sind auch nach über 30 min noch nicht eingetreten, es war nicht einmal mehr eine Veränderung der Farbe beobachtbar. Zeitlich gesehen ist dieser Versuch in dem Ausmaß weder in eine Doppelstunde, noch in eine Einzelstunde durchführbar. Wenn vorher schon eine Bromierung von Alkanen und/oder Alkenen durchgeführt wurde, muss der Lehrer entscheiden, ob überhaupt noch eine Bromierung durchgeführt werden sollte, denn die Reaktion unterscheiden sich rein optisch nur sehr gering.

11. Literatur

Versuchsquelle: [1] Imkamp, K., Oelke, M., *Kernbromierung und Seitenkettenbromierung*, in *Der Mathematisch-naturwissenschaftliche Unterricht*, 2000, S. 34

Fachquellen:

[2] Fachinformationszentrum Chemie, <http://www.chemgapedia.de> (letzter Zugriff: 18.10.08, 15:09 Uhr)

[3] Gerwig, M. *Bromierung von Toluol*, Organisch-Chemisches Grundpraktikum für Lehramtskandidaten, Philipps-Universität Marburg, FB 15, 2007

[4] Unfallkasse Hesse (UKH), Hessisches Kultusministerium, *Hessisches GefahrstoffInformations System Schule (HessGISS)*, Version 11.0, 2006/2007

[5] Vollhardt, K. Peter C., Schore, Neil E., *Organische Chemie*, Vierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005

[6] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 18.10.08, 15:09 Uhr)