

Mario Gerwig

Versuch: **Phenol – eine aromatische Verbindung**

Dauer: Vorbereitung: 7 Minuten
Durchführung: 5 Minuten
Entsorgung: 10 Minuten

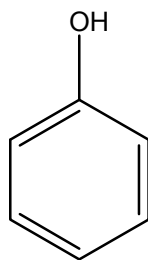
Chemikalien: Phenol (C₆H₅OH): T, C
R: 23/24/25, 34, 48/20/21/22, 68
S: 1/2, 24/25, 26, 28, 36/37/39, 45

Bromwasser (Br₂): T+, C, N
R: 26, 35, 50
S: 1/2, 7/9, 26, 45, 61

Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃):

Geräte: Reagenzgläser, Pipetten, pH-Papier

Strukturformeln:



Phenol

Versuchsaufbau:



Phenollösung und Wasser vor (links) und nach (rechts) dem Zutropfen von Bromwasser. Das Wasser befindet sich jeweils im rechten Reagenzglas.

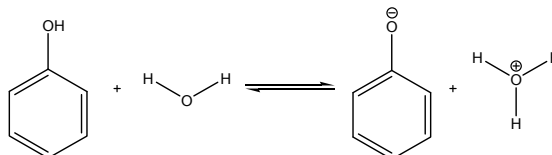
Durchführung: Man füllt zwei Reagenzgläser zu etwa einem Drittel mit Wasser, löst in einem der beiden einige Phenolkristalle und misst den pH-Wert beider Flüssigkeiten mit einem pH-Papier. Anschließend versetzt man sowohl die Phenollösung als auch das Wasser mit einigen Tropfen gesättigtem Bromwasser und überprüft den pH-Wert erneut.

Beobachtung: *pH-Werte vor dem Zutropfen von Br₂-Wasser:*
Wasser: 6
Phenollösung: 4-5

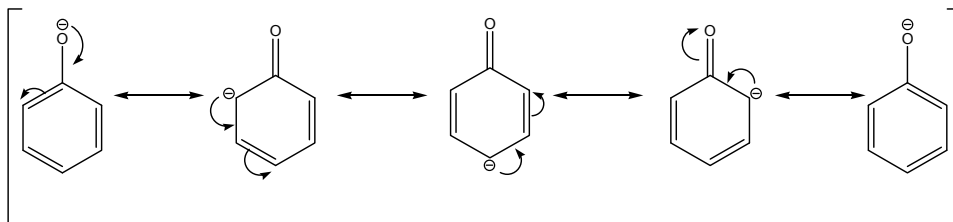
pH-Werte nach dem Zutropfen von Br₂-Wasser:
Wasser: 5
Phenollösung: 3

Entsorgung: Alle Flüssigkeiten werden bis zur vollständigen Entfärbung mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und neutral in die organischen Abfälle gegeben.

Fachliche Analyse: Bei diesem Versuch fällt auf, dass Phenol in Wasser leicht sauer reagiert:



Der Grund ist die Mesomeriestabilisierung des Phenolats:



Die negative Ladung, die sich bei Abstraktion eines Protons ergibt, ist über den gesamten Ring delokalisiert, weshalb das Phenolatanion stabil ist. Wasser hingegen reagiert nur sehr schwach sauer ($pK_{s, \text{Phenol}} = 10$, $pK_{s, \text{Wasser}} = 15,74$).

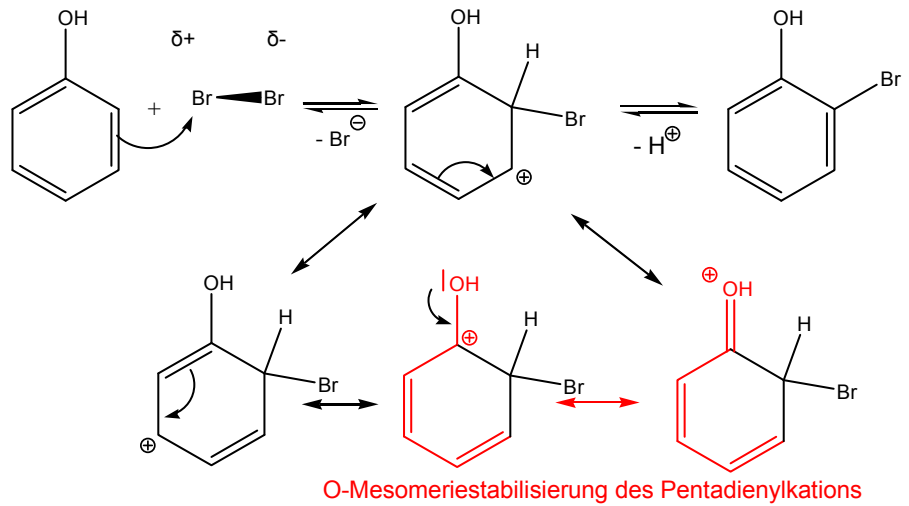
Außerdem zeigt dieser Versuch, dass sich der pH-Wert der Phenollösung bei Zugabe der gleichen Menge an Brom-Wasser schneller ändert, als der des reinen Wassers. Der Grund ist die Entstehung von HBr.

Bei der aromatischen Zweitsubstitution, die bei der Zugabe erfolgt, wird ein Br⁺ gegen ein Proton substituiert (in ortho- oder para-, nicht in meta-Position). Das Proton reagiert mit dem übrigen Br⁻ zu HBr (pK_s -Wert = -9), was zu einer Erniedrigung des pH-Werts führt.

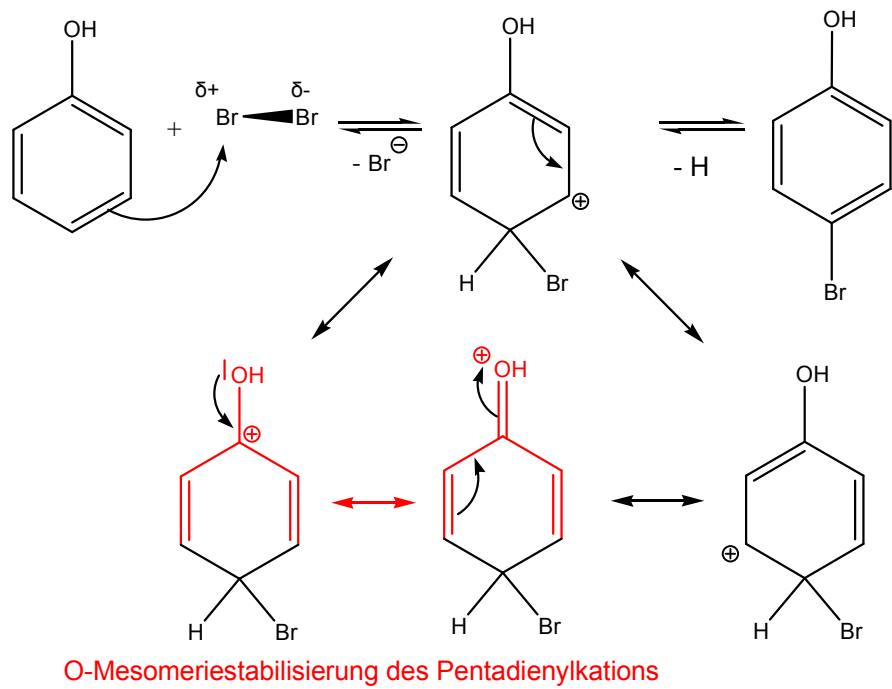
Verbesserung:

Mechanismus der Zweitsubstitution:

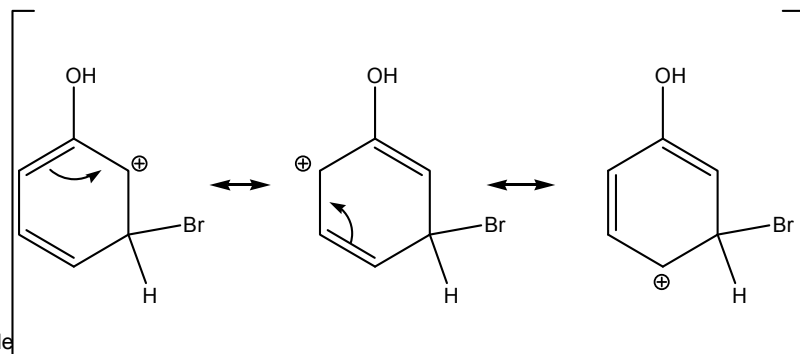
Monosubstitution I (ortho):



Monosubstitution II (para):



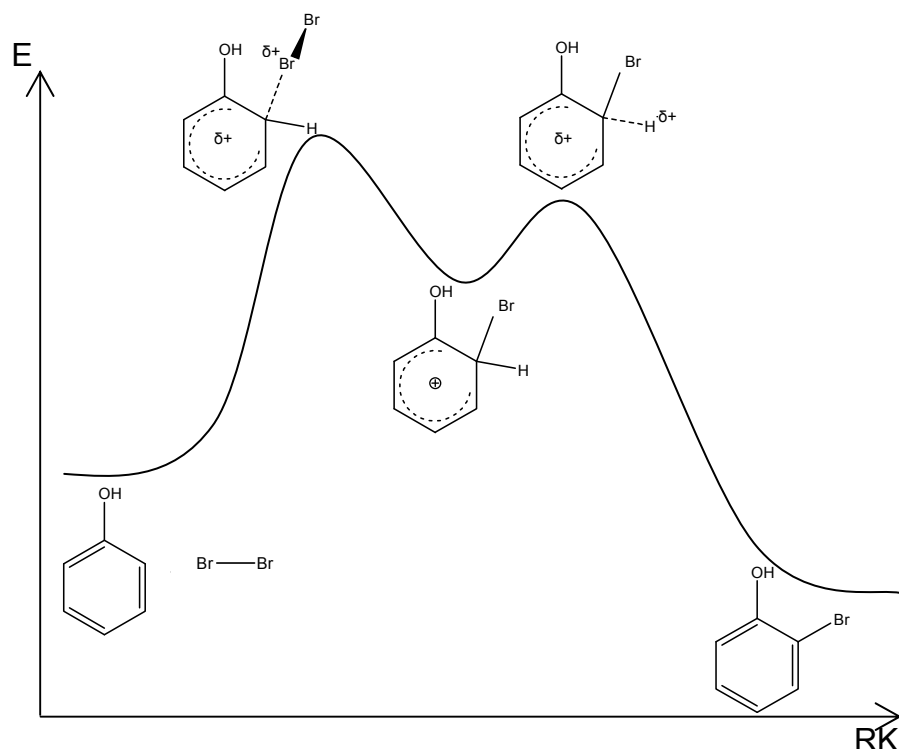
Die positive Ladung, die sich bei der Addition von Brom in der meta-Position ergibt, ist nicht über den Sauerstoff stabilisiert, weshalb dieses Intermediat nicht entsteht:



Phenol ist ortho-/para-aktivierend und reagiert bereits bei Raumtemperatur mit wässriger Bromlösung. Ein Bromüberschuss führt zur Trisubstitution in 2,4,6-Stellung, bei diesem Versuch wurde jedoch nur sehr wenig Bromwasser eingesetzt. Die Monosubstitution zu 4-Bromphenol oder 2,4-Dibromphenol erfordert genaue stöchiometrische Mengen Brom unter Eiskühlung. Beim dreifachsubstituierten Bromphenol verläuft die Di- und Trisubstitution nach zu oben identischen Mechanismen.

Die Reaktion verläuft nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution. Dabei wird ein an den Aromaten gebundener Wasserstoff durch ein Elektrophil ersetzt. Die gesamte Reaktion verläuft dabei in mehreren Schritten: Zuerst wird ein Elektrophil unter Erzeugung einer positiven Ladung an den Aromaten gebunden. Das dabei entstehende Intermediat ist Mesomerie stabilisiert. Unter Abspaltung eines Protons wird dann das aromatische System zurückgebildet.

Energiediagramm für die Zweitsubstitution von Brom an Phenol:



Didaktische Diskussion:

An diesem Versuch lässt sich der Einfluss des Erstsubstituenten auf die Position des Zweitsubstituenten gut erklären. Nimmt man einen meta-dirigierenden Aromaten, z.B. Nitrobenzol, in der Theorie hinzu, so lassen sich sämtliche Zweitsubstitutionen erklären. Wegen der Giftigkeit des Phenols ist der Versuch jedoch nur als Lehrerversuch durchführbar.

Literatur:

- GESTIS Stoffdatenbank