

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Jan Schäfer

Name: Johannes Hergt

Datum: 23.11.2010

Gruppe 4: Aromaten

Versuch (elektr. Subst.): Elektrophile Substitution - Nitrierung von Toluol

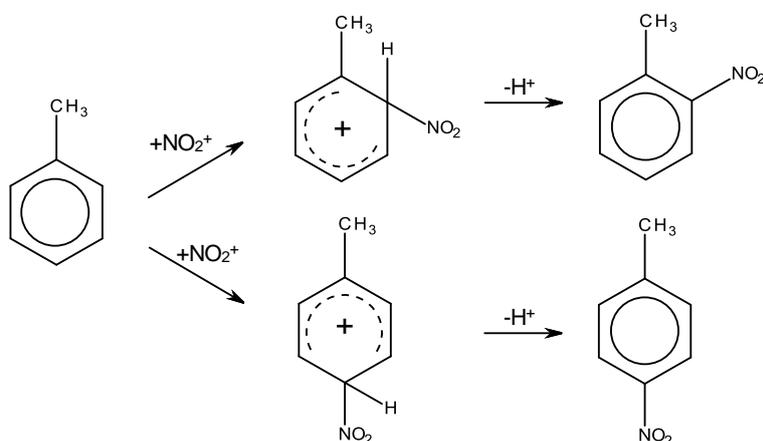
Zeitbedarf

Vorbereitung: 45 Minuten

Durchführung: 15 Minuten

Nachbereitung: 20 Minuten

Reaktionsgleichungen



Chemikalien ^[1,2]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Schwefelsäure (konz.)	$\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$	12 mL	35	(1/2)-26-30-45	C	S1
Salpetersäure (100%)	$\text{HNO}_{3(l)}$	10 mL	8-35	(1/2)-23-26-36-45	O, C	S1
Nitriersäure	$\text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	2 mL	8-35	23-26-30-36	O, C	S1
Toluol	C_7H_8	6 mL	11-38-48/20-63-65-67	(2)-36/37-62	F, Xn	S1
Entstehende Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
o-Nitrotoluol	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_{2(\text{solv.})}$		45-46-22-62-51/53	53-45-61	T, N	LV
m-Nitrotoluol	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_{2(\text{solv.})}$		23/24/25-33	28-36/37-45	T	
p-Nitrotoluol	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_{2(s)}$		23/24/25-33-51/53	(1/2)-28-37-45-61	T, N	

Geräte

- Erlenmeyerkolben (50 oder 100 mL)
- Eisbad
- Reagenzglas
- Becherglas (200 mL)
- 2 Spritzen (10 mL und 20 mL)
- Magnetrührer und Rührfisch

Aufbau

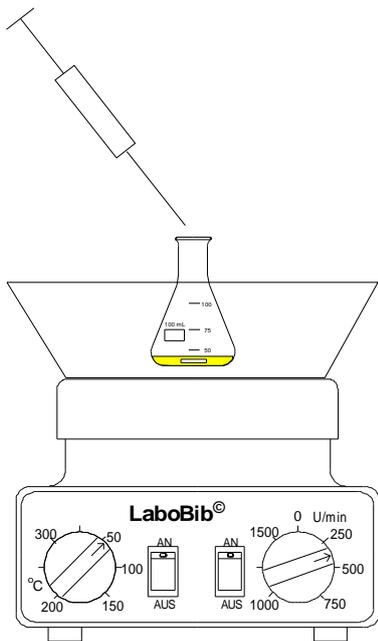


Abb. 1: Herstellung von Nitriersäure.

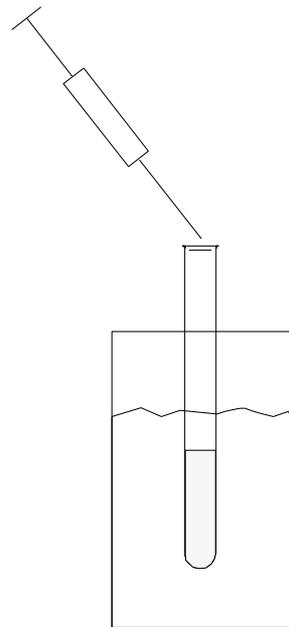


Abb. 2: Nitrierung von Toluol.

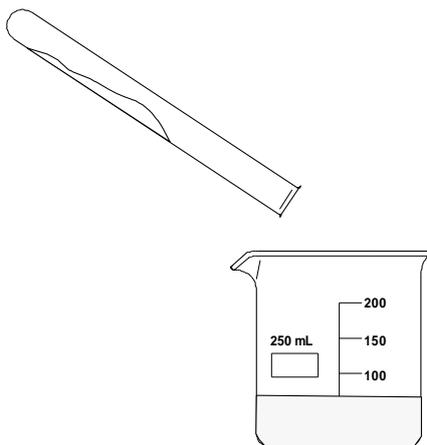


Abb. 3: Ausschütten über Eis.

Durchführung

Zur Herstellung der Nitriersäure werden 10 mL 100%iger Salpetersäure in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt, im Eisbad gekühlt und unter ständigem Rühren, tropfenweise aus einer Spritze 12 mL konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben (siehe Abb. 1).

Im Hauptversuch werden nun 6 mL Toluol im Reagenzglas vorgelegt und, wieder im Eisbad gekühlt und 2 mL Nitriersäure langsam, tropfenweise zugeführt (siehe Abb. 2). Das Produkt wird in Eiswasser gegeben (siehe Abb. 3).

Beobachtung

Bei der Zugabe von Nitriersäure zu Toluol entsteht unter Zischen eine braune (später schwarze), ölige Flüssigkeit, die sich am Boden des Reagenzglases sammelt. Das Substrat oberhalb der dunklen Flüssigkeit ist orange.

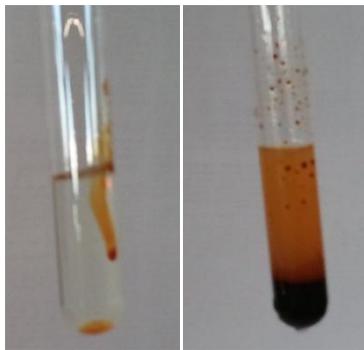


Abb. 4: Nitrierung - Ausfallen einer braun-schwarzen öligen Flüssigkeit (links: Beginn der Nitrierung; rechts: nach vollständiger Nitrierung).

Wird die Substanz nun auf kaltes Wasser geschüttet, fällt ein weißer, kristalliner Feststoff aus. Der schwarze Teil der Flüssigkeit ist nicht mehr zu sehen, die orange Phase allerdings bleibt.

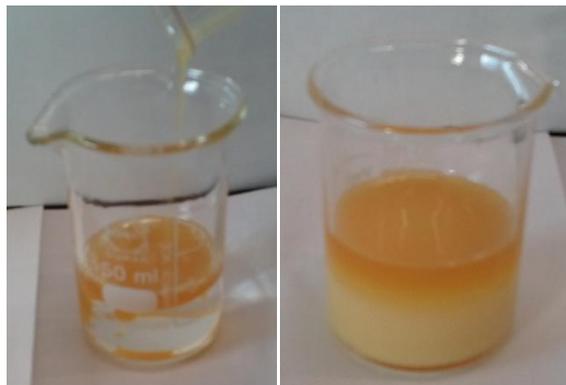


Abb. 5: Ausschütten des Substrats auf Eiswasser (links), ein weißer kristalliner Feststoff fällt aus (rechts).

Entsorgung

Reste an Nitriersäure werden vorsichtig in Eiswasser eingerührt und neutralisiert im Ausgangs entsorgt. Die Nitroverbindungen werden neutralisiert im Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[3-7]

Die im Versuch verwendete Nitriersäure wird nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt:

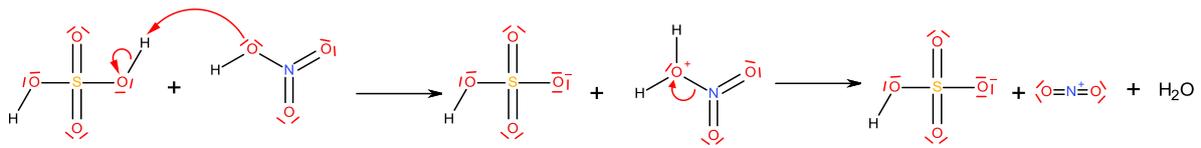


Abb. 6: Herstellung der Nitriersäure.

Das entstandene Nitroniumion greift aromatische Systeme elektrophil an.

Bevor auf die Nitrierung von Toluol eingegangen wird, sollte zunächst der Einfluss der Methylgruppe des Toluols auf dessen reaktive Eigenschaften geklärt werden.

Toluol ist im Vergleich zu Benzol deutlich reaktionsfreudiger. Dies liegt daran, dass die Methylgruppe die Elektronendichte des konjugierten π -Systems durch einen positiven induktiven Effekt (in Bezug auf den Benzolring) erhöht, dem sog. +I-Effekt

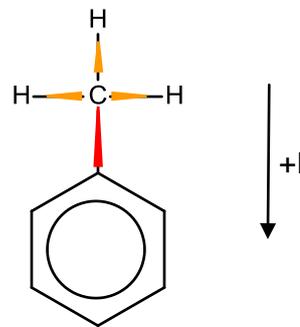


Abb. 7: +I-Effekt - Elektronendichte des Rings wird durch Induktiven Effekt erhöht.

Neben dem +I-Effekt gibt es auch den +M-Effekt, der durch Mesomerie die Elektronendichte im Ring erhöht. Dabei wird das delokalisierte π -Elektronensystem des Benzolrings auf den Substituenten erweitert. Dieses Phänomen tritt z.B. bei Anilin (Aminobenzol) auf.

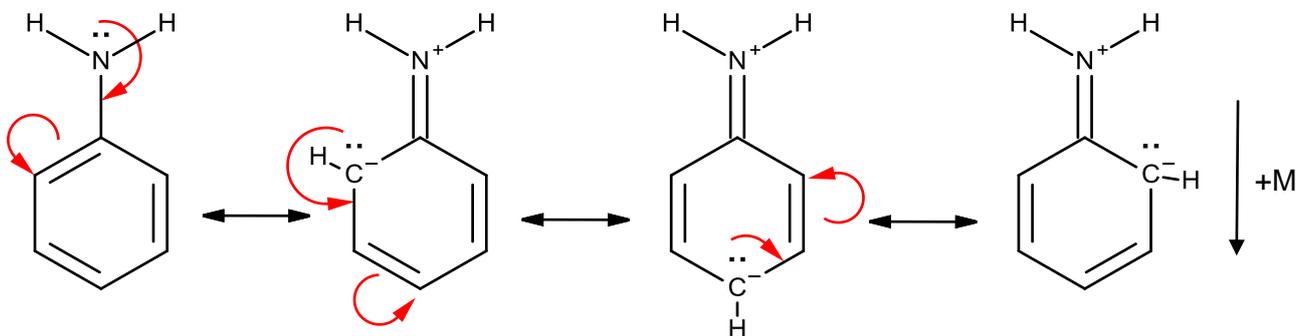


Abb. 8: +M-Effekt - Elektronendichte des Rings wird durch Erweiterung des delokalisierten π -Elektronensystems erhöht.

Neben einem Einfluss auf die Reaktivität hat ein Substituent zudem auch Einfluss auf die Selektivität bei einer Zweitsubstitution. D.h. er dirigiert den Substituenten in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position.

So gehen im Versuch vor allem *para*- und *ortho*-Nitrotoluol aus der Reaktion hervor. Um zu verstehen, weshalb dies so ist, müssen die Übergangszustände der elektrophilen Substitutionsreaktion betrachtet werden. Diese Übergangszustände werden auch Sigmakomplexe genannt.

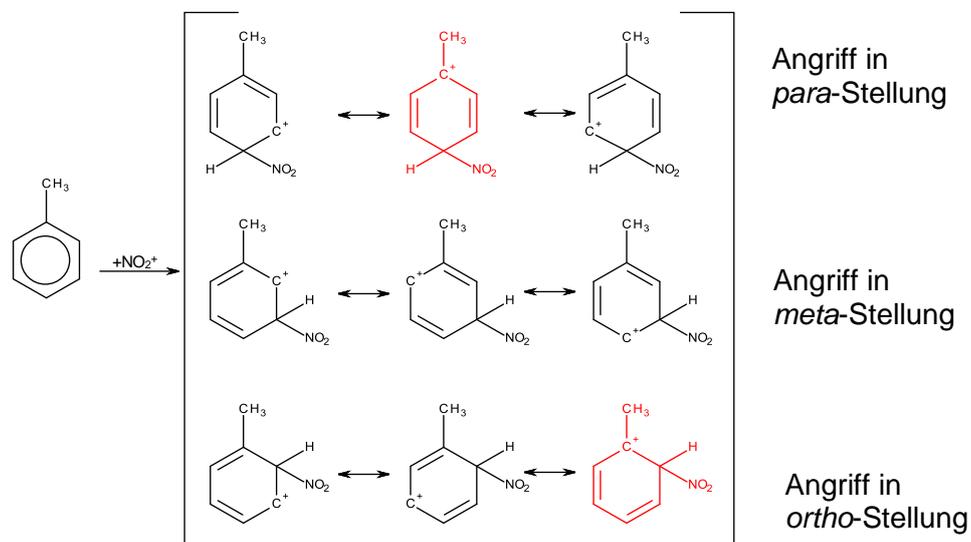


Abb. 9: Sigma-Komplexe bei der Nitrierung von Toluol - mesomere Grenzstrukturen

Zwei mesomere Grenzstrukturen der Sigmakomplexe stehen auf Grund ihrer höheren Stabilität in Abb. 9 hervor (rot markiert). Auf Grund der elektronenschiebenden Wirkung der Methylgruppe (+I-Effekt) wird die positive Ladung bzw. das elektronenarme Kohlenstoffatom stabilisiert. (Allgemein gilt: Ein tertiäres Carbeniumion ist besser stabilisiert als ein sekundäres.) Aus diesem Grund gehen als Produkte insgesamt hauptsächlich *para*- und *ortho*-Nitrotoluol hervor (siehe Abb. 10).

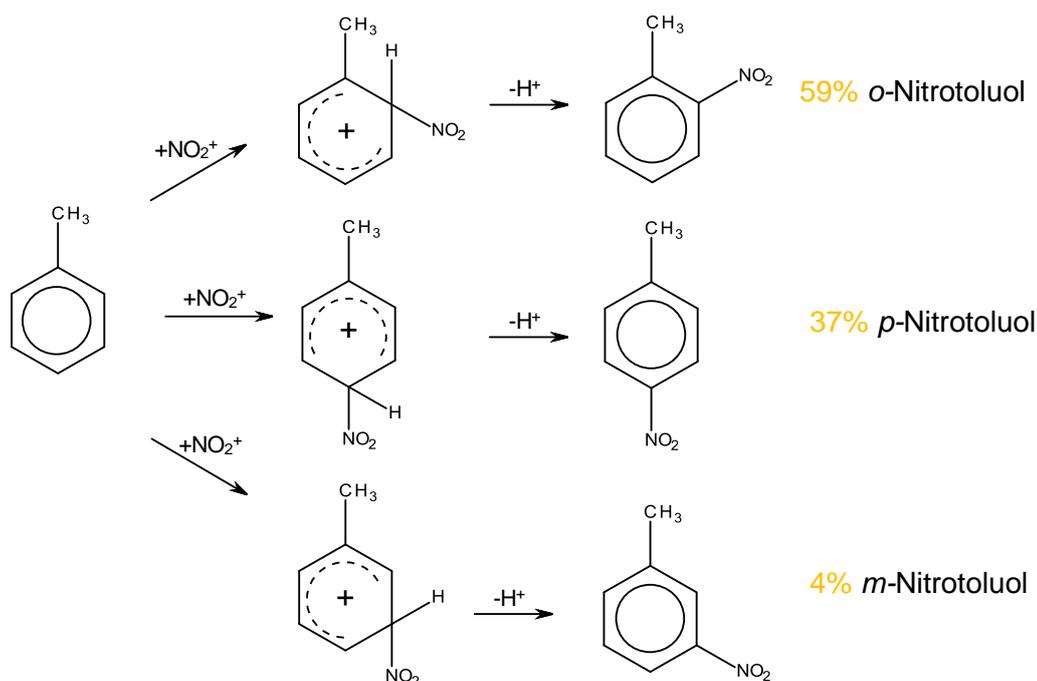


Abb. 10: Mögliche Produkte der Nitrierung von Toluol

Auf Grund der durch Mesomerie bedingten negativen Ladung der Sauerstoffatome des Nitroniumions, das mit der positiven Partialladung der Wasserstoffatome der Methylgruppe, wechselwirken kann, wird dieses bevorzugt in die Nähe der Methylgruppe (also in *ortho*-Stellung) dirigiert.

Die eigentliche Reaktion geschieht über einen elektrophilen Angriff des Nitroniumions am konjugierten π -Elektronensystem des Toluols: Der Sigmakomplex entsteht. Durch Abspaltung des Protons (deshalb: „Substitution“) entstehen *o*-,*m*- und *p*-Nitrotoluol.

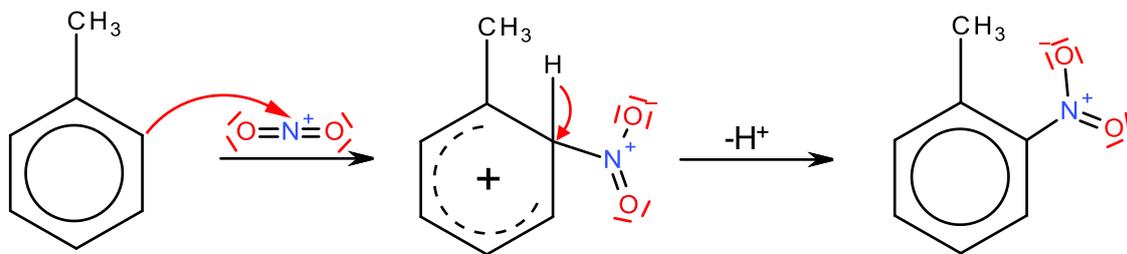


Abb. 11: Reaktionsmechanismus zur Nitrierung von Toluol (exemplarisch für *o*-Nitrotoluol).

Dass zwei unterschiedlich Hauptprodukte bei der Nitrierung von Toluol entstehen, ist im Versuch gut zu beobachten. *Ortho*- (und auch metha-) Nitrotoluol sind bei Zimmertemperatur flüssig, *para*-Nitrotoluol liegt hingegen fest vor. In organischen Lösungsmittel sind alle drei gut löslich (siehe Abb. 4 links), in Wasser lösen sie sich jedoch sehr schlecht. Gibt man nun das Gemisch aller drei Substitutionsmuster in kaltes Wasser, fällt *p*-Nitrotoluol als Feststoff und *o*-Nitrotoluol als Flüssigkeit (wie *m*-Nitrotoluol ebenfalls) aus. So ergeben sich letztlich eine weiße, kristalline Phase und eine ölige, gelbe Phase.

Die Nitrierung von Toluol hat durchaus einen Alltagsbezug, da sie in der Industrie zur Herstellung von TNT verwendet wird. Würde *p*-Nitrotoluol in einer Dritt- und Viertsstitutionsreaktion noch weiter nitriert werden, bekäme man Trinitrotoluol (TNT) als Produkt, welches als Sprengstoff bekannt ist.

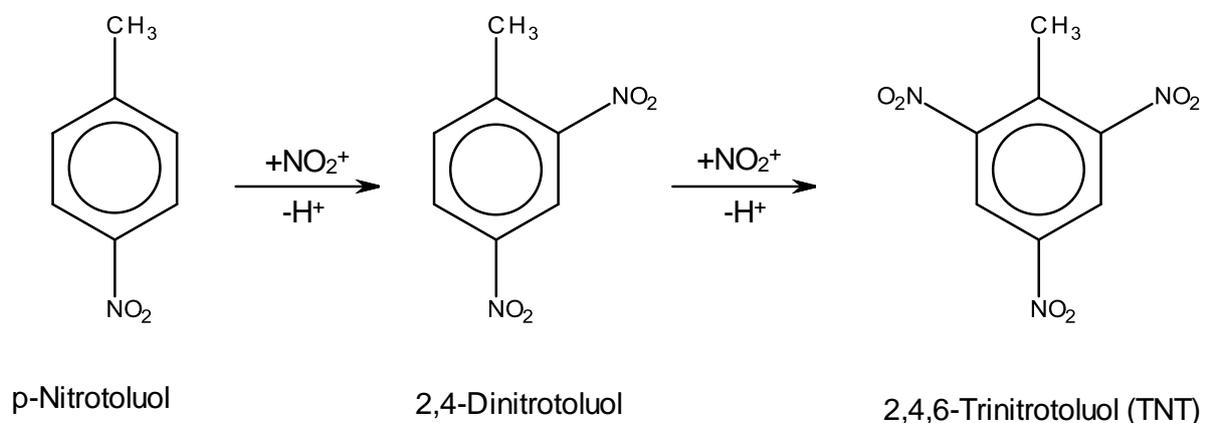
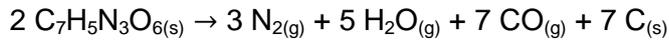


Abb. 12: Herstellung von Trinitrotoluol

Bei der Detonation von 2 mol Trinitrotoluol entstehen 15 mol Gase. Diese immense Volumenausdehnung, die innerhalb von Bruchteilen von Sekunden erfolgt, erklärt die hohe Explosionskraft TNTs.



Die Reaktion ist stark exotherm, auf Grund der sehr hohen Aktivierungsenergie jedoch kontrollierbar. Auf Grund dessen findet TNT vor allem Verwendung im militärischen Bereich (Granaten, Bomben, Treibladung von Geschossen).

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[8]

Laut hessischem Lehrplan wird die elektrophile Substitution an Aromaten im ersten Halbjahr der 11. Klasse unter dem Thema „Aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen“ behandelt. Bevor dabei auf die elektrophile Substitution eingegangen wird, sollten die Schüler einen Einblick in die Eigenschaften aromatischer Strukturen (Mesomerie, Substituenteneinflüsse) bekommen. So können die Schüler bei der Nitrierung von Toluol auf bereits vorhandenes Wissen zurückgreifen und dieses in der theoretischen Erklärung des Versuchs anwenden.

2 Aufwand

Die Herstellung der Nitriersäure nimmt relativ viel Zeit in Anspruch, da besonders vorsichtig gearbeitet werden muss. Die Nitrierung von Toluol braucht auch ein gewisses Maß an Zeit, da die Nitriersäure nicht zu schnell zugeführt werden darf, da das Substrat sonst überhitzt. Auch die Entsorgung ist auf Grund der Neutralisation der Substanzen zeitaufwändig. Nitrotoluole sind giftig, sodass auch bei der Entsorgung Vorsicht geboten ist und die Versuchsdurchführung unter dem Abzug durchgeführt werden muss (Nitrose Gase).

Zur Herstellung der Nitriersäure wird 100%ige Salpetersäure benötigt, die sehr teuer ist. Es wird jedoch nur eine geringe Menge benötigt.

3 Durchführung

Auf Grund der Entstehung von Nitrotoluolen, von denen o-Nitrotoluol krebserregend ist, darf der Versuch lediglich als Demonstrationsversuch des Lehrers unter dem Abzug durchgeführt werden. Die Schüler könnten in den Versuch einbezogen werden, indem sie dazu aufgefordert werden, zu beschreiben, was sie sehen. Z.B. kann das Ausfallen des kristallinen Feststoffs in Wasser sehr gut beobachtet werden.

Die Schüler aktiv in den Versuch zu integrieren, ist bei diesem Versuch nicht möglich.

4 Wissensvermittlung und Fazit

Der Versuch bietet visuelle Effekte, die von den Schülern gedeutet werden können. Während der Versuchsdurchführung selbst sind die Schüler eher passive Beobachter.

Der Versuch unterstreicht die Theorie, indem er zeigt, dass tatsächlich zwei Hauptprodukte aus der Nitrierung hervorgehen.

Auf Grund der aufwändigen Vorbereitung und der teuren 100%igen Salpetersäure ist die Nitrierung von Toluol nur bedingt als Demonstrationsversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 26.11.2010)
- [2] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
- [3] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim **2005**. S. 812 f.
- [4] http://www.hamm-chemie.de/j13/j13te/substeinfluesse_2subst.htm
(Autor: Johannes Hamm; Titel: Substituenteneinflüsse bei der elektrophilen Zweit-Substitution; Zugriff am 29.11.2010)
- [5] http://www.zum.de/Faecher/Gk/RP/12263_Nitrierung_von_Toluol_-_TNT-Herstellung.pdf
(Autor: Jörg Grisar; Titel: Nitrierung von Toluol - Toluol Herstellung;
Zugriff am 29.11.2010)
- [6] <http://www.chemieunterricht.de/dc2/ch/cht-206.htm>
(Autor: R. Blume; Titel: Substituenten - Herzschriftmacher und Stellwerke der Aromaten; Zugriff am 29.11.2010)
- [8] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 26.11.2010)