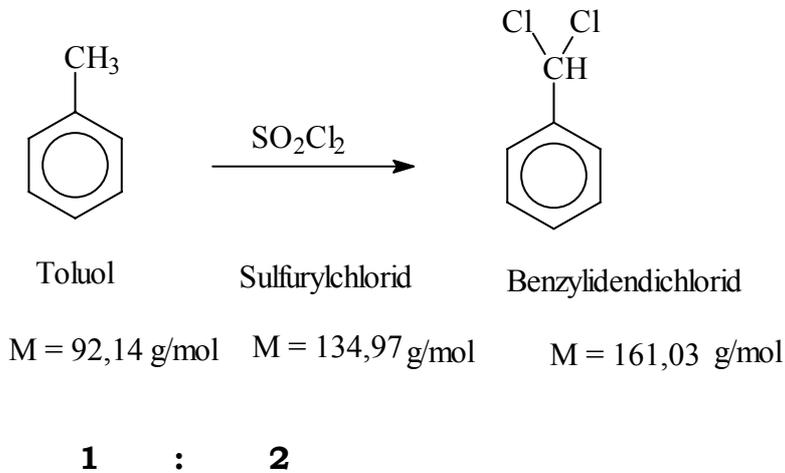


6. Synthese: Benzylidendichlorid



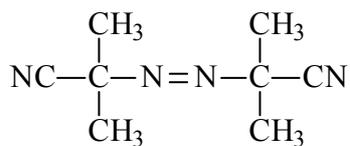
1. Berechnung:

darzustell. Produktmenge: 10 g $\frac{10\text{g}}{0,75} = 13\text{ g}$ entsprechen 0,08 mol

Literaturausbeute: 75 %

	Toluol	Sulfurylchlorid	Produkt
Ansatz	7,63 g (0,08 mol) (8,8 ml)	22,35 g (0,16 mol) (16,35 ml)	13,3 g

Radikalstarter: Azobisisobutyronitril (AIBN)



M = 164,21 g/mol

einzusetzen 0,002 mol (bez. auf 1 mol Sulfurylchlorid):

1 mol = 0,002 mol

0,16 mol = 0,00032 mol

164,21 g = 1 mol

0,05 g = 0,00032 mol

2. Durchführung:

Toluol und Sulfurylchlorid wurden nach Zusatz von 0,05 g AIBN in einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr zum Sieden erhitzt. Nach jeweils einer Stunde setzte man nochmals die gleiche Menge Kettenstarter zu. Die Reaktion war nach ca. 4 Stunden beendet, nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Am Ende wurde dann im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert, wobei das Benzylidendichlorid bei ca. 90 °C überging.

3. Charakterisierung:

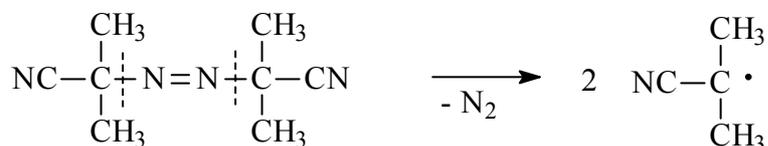
Ausbeute: 6,1 g (46 %) Lit. Ausbeute: 75 %
Siedepunkt: 90 °C (Wasserstrahlvakuum) Lit.: 86 °C / 14 Torr
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,5500$ Lit.: $n_D^{20} = 1,5503$
IR-Spektrum: NaCl

Wellenzahl cm^{-1}	Schwingungstyp	Verbindungsart
3100	=C-H-Valenz	Aromaten
2900	-C-H-Valenz	gesättigte KW und KW-Reste
1500, 1480	Ringschwingung	Aromaten
720	C-Hal-Valenz	arom. Halogenverbindungen

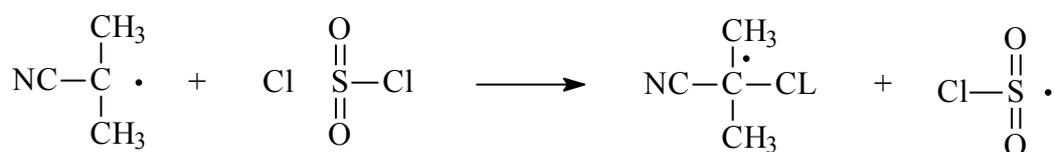
4.Mechanismus: Radikalische Halogenierung von Toluol

Eine präparativ einfache Methode der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen ist die Umsetzung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart eines Ketteninitiators. Im allgemeinen sind radikalische Substitutionsreaktionen durchführbar, wenn die Umsetzung mit einem Energiegewinn verbunden ist, d.h. exotherm verläuft. Bei solchen Kettenreaktionen muß die Summe der Reaktionsenthalpien aller Schritte des Reaktionszyklus negativ bleiben, auch wenn einzelne Schritte endotherm sind. Die Reaktion ist um so stärker exotherm, je schwächer die zu spaltende Bindung ist und je stärker die neu gebildete Bindung ist.

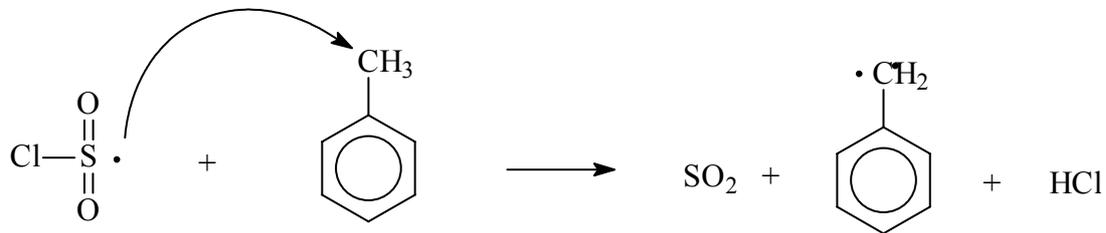
1. Kettenstart: In der Kettenstartreaktion werden die reaktionsfähigen Kettenträger gebildet. Die Kette wird gestartet durch Zusatz eines Initiators (AIBN), d.h. einer Verbindung, die bereits bei geringer Energiezufuhr in Radikale zerfällt. Die gestrichelte Linie zeigt an, welche Bindungen bevorzugt aufbrechen:



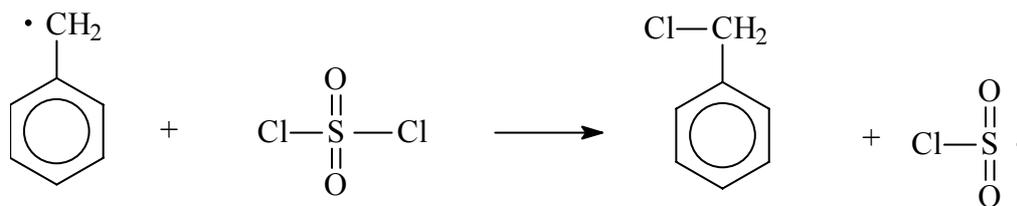
Im Laboratorium führt man Chlorierungen oft mit Sulfurylchlorid aus, da es leichter handhabbar als gasförmiges Chlor ist. Für dieses Chlorierungsmittel braucht man den Ketteninitiator, der das Radikal zum Start liefert. Es besteht noch keine endgültige Klarheit über den Verlauf der Kettenreaktion. Die Chlorierung mit Sulfurylchlorid ist aber selektiver als mit elementarem Chlor. Dies deutet darauf hin, dass nicht Chlor-Radikale, sondern eher die weniger reaktiven SO₂Cl-Radikale die eigentlichen Kettenträger sind:



2. Kettenfortpflanzung: Das neu gebildete SO_2Cl -Radikal greift jetzt die Methylgruppe des Toluols an und es wird ein Proton abgespalten, das mit dem Chlor zur stabileren Verbindung Chlorwasserstoff reagiert:



Das entstandene Benzylradikal reagiert nun mit einem weiteren Molekül Sulfurylchlorid zu Benzylidendichlorid:



usw.

5. Literatur:

1. Heinz Becker, Günter Domschke: Organikum. Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin 1976, 18. Auflage. S. 163 ff.
2. Sadtler Infrared-Spektrensammlung 1972, Nr. 29715
3. Vollhardt: Organische Chemie, S. 92 ff. VCH Weinheim (1990), 2. Auflage