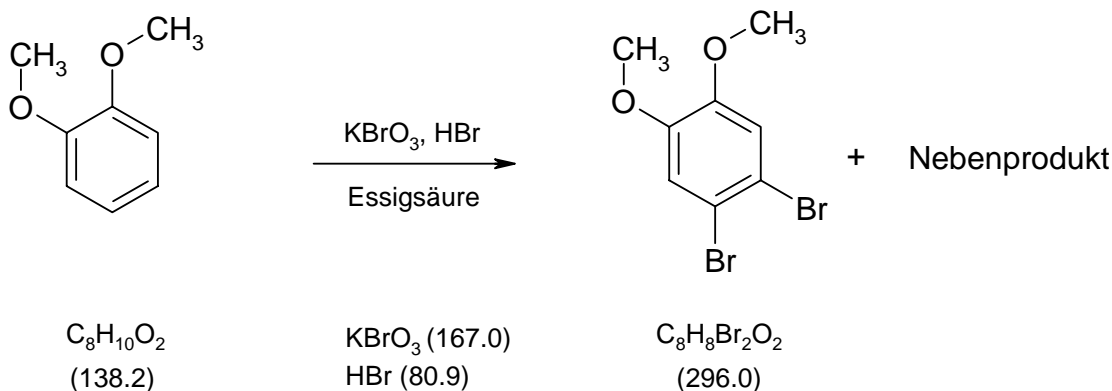


1005 Bromierung von 1,2-Dimethoxybenzol zu 4,5-Dibrom-1,2-dimethoxybenzol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Bromierung
Aromat, Bromaromat, Arylether

Arbeitsmethoden

Zutropfen mit Tropftrichter, Rühren mit Magnetrührer, Umkristallisieren, Abfiltrieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 30 mmol)

Geräte

250 mL Erlenmeyerkolben, Thermometer, Tropftrichter, Magnetrührer, Magnetrührstab, Büchnertrichter, Absaugflasche

Chemikalien

| | |
|---|--------------------|
| 1,2-Dimethoxybenzol (Schmp. 15 °C, Sdp. 205 °C) | 4.15 g (30.0 mmol) |
| Kaliumbromat | 3.34 g (20.0 mmol) |
| Bromwasserstoffsäure (48%) | 12 mL (105 mmol) |
| Natriumdisulfit-Lösung (0.2 M) | 20 mL |
| konz. Essigsäure (Sdp. 118 °C) | 40 mL |
| Ethanol (Sdp. 78 °C) | 10 mL |

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit Thermometer und Magnetrührstab werden 4.15 g (30.0 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) in 40 mL konz. Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 3.34 g (20 mmol) Kaliumbromat, das sich zunächst nicht vollständig löst. Anschließend läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren 12 mL (105 mmol) Bromwasserstoffsäure (48%) zutropfen. Die vollständige Auflösung des Kaliumbromats erfolgt erst durch

den einsetzenden Temperaturanstieg der Reaktionsmischung auf etwa 45 °C. Die Mischung wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung

Die Lösung wird in 100 mL Eiswasser gegossen und wiederum 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 20 mL einer 0.2 M Natriumdisulfit-Lösung und anschließend mit 20 mL Wasser gewaschen. Rohausbeute: 9.2 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 10 mL Ethanol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 5.40 g (18.2 mmol, 61%); Schmp. 87 °C

Abfallbehandlung

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|-----------------------------------|--|
| wässriges Filtrat | Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig |
| Mutterlauge vom Umkristallisieren | Lösungsmittel, halogenhaltig |

Zeitbedarf

2.5 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

250 mL Erlenmeyerkolben, Thermometer, Tropftrichter, Magnetrührer, Magnetührstab, Büchnertrichter, Absaugflasche

Chemikalien

| | |
|---|--------------------|
| 1,2-Dimethoxybenzol (Schmp. 15 °C, Sdp. 205 °C) | 13.8 g (100 mmol) |
| Kaliumbromat | 11.2 g (67.1 mmol) |
| Bromwasserstoffsäure (48%) | 40 mL (350 mmol) |
| Natriumdisulfit-Lösung (0.2 M) | 60 mL |
| konz. Essigsäure (Sdp. 118 °C) | 133 mL |
| Ethanol (Sdp. 78 °C) | 25 mL |

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit Thermometer und Magnetührstab werden 13.8 g (100 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) in 133 mL konz. Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 11.2 g (67.1 mmol) Kaliumbromat, das sich zunächst nicht vollständig löst.

Anschließend läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren 40 mL (350 mmol) Bromwasserstoffsäure (48%) zutropfen. Die vollständige Auflösung des Kaliumbromats erfolgt erst durch den einsetzenden Temperaturanstieg der Reaktionsmischung. Die Lösung wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung wird in 200 mL Eiswasser gegossen und wiederum 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 60 mL einer 0.2 M Natriumdisulfit-Lösung und anschließend mit 100 mL Wasser gewaschen. Rohausbeute: 32.7 g

Das Rohprodukt wird aus 20-25 mL Ethanol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 23.0 g (77.7 mmol, 78%); Schmp. 87 °C; GC-Reinheit 100%

Anmerkungen

Durch Abrotieren des Lösungsmittels von der Mutterlauge und Umkristallisieren des kristallinen Rückstands aus Ethanol lässt sich eine geringe Menge einer zweiten weniger reinen Kristallfraktion isolieren. Die restliche Mutterlauge enthält überwiegend das Nebenprodukt 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol (siehe Analytik).

Abfallbehandlung

Recycling

Von der Mutterlauge wird das Ethanol abrotiert, gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|--|--|
| wässriges Filtrat | Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig |
| Rückstand nach Abrotieren des Ethanols | Lösungsmittel, halogenhaltig |

Zeitbedarf

3 Stunden, ohne Umkristallisieren und Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mol)

Geräte

4 L Erlenmeyerkolben, Thermometer, Tropftrichter, Magnetrührer, Magnetrührstab, großer Büchnertrichter, Absaugflasche, 1 L Becherglas, 2 L Becherglas, Eisbad

Chemikalien

1,2-Dimethoxybenzol (Schmp. 15 °C, Sdp. 205 °C) 138 g (1.00 mol)

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| Kaliumbromat | 112 g (0.671 mol) |
| Bromwasserstoffsäure 48% | 400 mL (3.5 mol) |
| Natriumdisulfit-Lösung (0.2 M) | 600 mL |
| konz. Essigsäure (Sdp. 118 °C) | 1.3 L |
| Ethanol (Sdp. 78 °C) | 200 mL |

Durchführung der Reaktion

In einem 4 L Erlenmeyerkolben mit Thermometer und Magnetrührstab werden 138 g (1.00 mol) 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) in 1.3 L konz. Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 112 g (0.671 mol) Kaliumbromat, das sich zunächst nicht vollständig löst. Anschließend läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 400 mL (3.5 mol) Bromwasserstoffsäure (48%) zutropfen. Bei einem Temperaturanstieg auf 60 °C und Farbveränderung der Lösung von gelb nach braun wird die Zugabe unterbrochen und mit einem Eisbad auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die restliche Bromwasserstoffsäure wird dann schneller zutropft. Die Mischung wird nach Ende der Zugabe noch 1 Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung wird in einem 2 L Becherglas in 1000 mL Eiswasser gegossen und wiederum 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, in ein 1 L Becherglas mit 600 mL einer 0.2 M Natriumdisulfit-Lösung gegeben und gewaschen. Der Niederschlag wird erneut abgesaugt und anschließend in einem 1 L Becherglas mit 800 mL Wasser gewaschen und wiederum abgesaugt. Rohausbeute: 339 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 200 mL Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird im evakuierten Exsikkator über Kieselgel mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet

Ausbeute: 271 g (916 mmol, 92%) 4,5-Dibrom-1,2-dimethoxybenzol; Schmp. 87 °C

Anmerkungen

Durch Abrotieren des Lösungsmittels von der Mutterlauge und Umkristallisieren des kristallinen Rückstands aus Ethanol läßt sich eine zweite weniger reine Kristallfraktion isolieren. Die restliche Mutterlauge enthält überwiegend das Nebenprodukt 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol (siehe Analytik).

Abfallbehandlung

Recycling

Von der Mutterlauge wird das Ethanol abrotiert, gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|--|--|
| wässriges Filtrat | Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig |
| Rückstand nach Abrotieren des Ethanols | Lösungsmittel, halogenhaltig |

Zeitbedarf

1 Tag ohne Umkristallisieren und Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel (wegen der Handhabung der großen Substanzmengen nicht einfach)

Analytik**GC**

GC-Bedingungen:

Säule: 5CB Low Blend/MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 µL

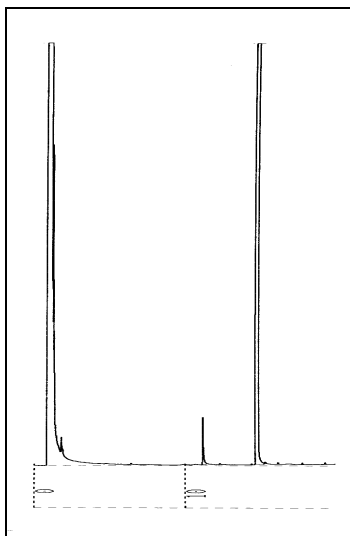
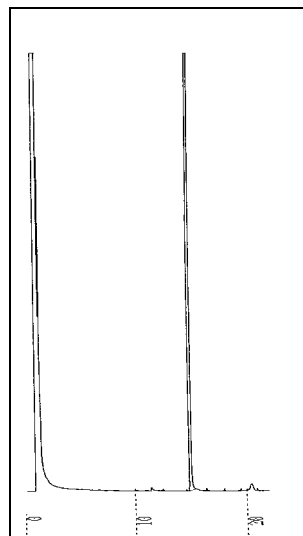
Trägergas: H₂, Säulenvordruck 50 kPa

Ofentemperatur: 60 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 240 °C (50 min)

Detektor: FID, 310 °C

Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt**GC vom Reinprodukt**

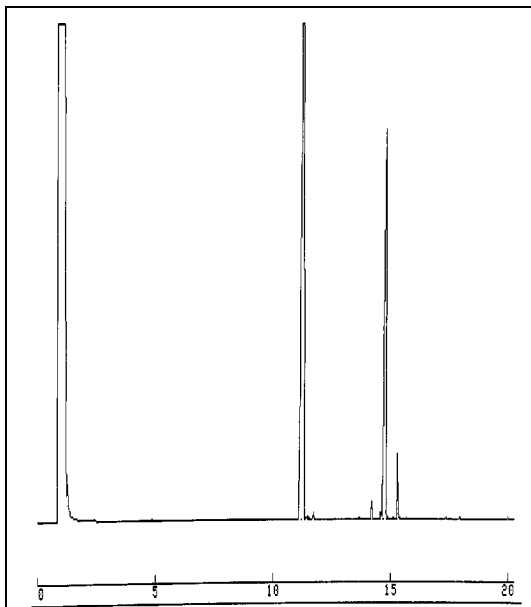
| Retentionszeit (min) | Verbindung |
|----------------------|--------------------------------|
| 14.9 | 4,5-Dibrom-1,2-dimethoxybenzol |
| 11.2 | 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol |

Edukt Veratrol (Retentionszeit = 6.4 min) ist nicht vorhanden.

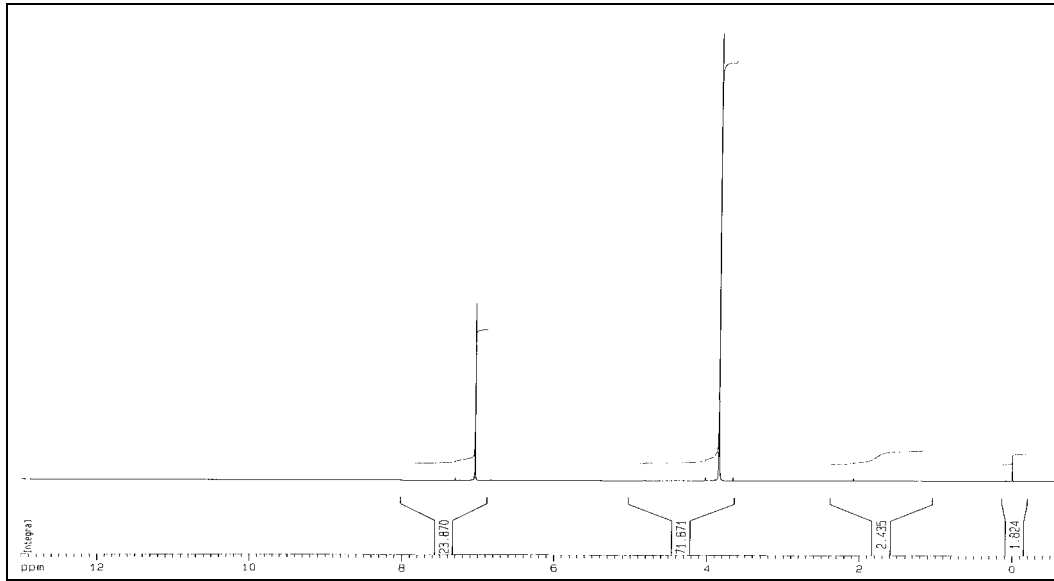
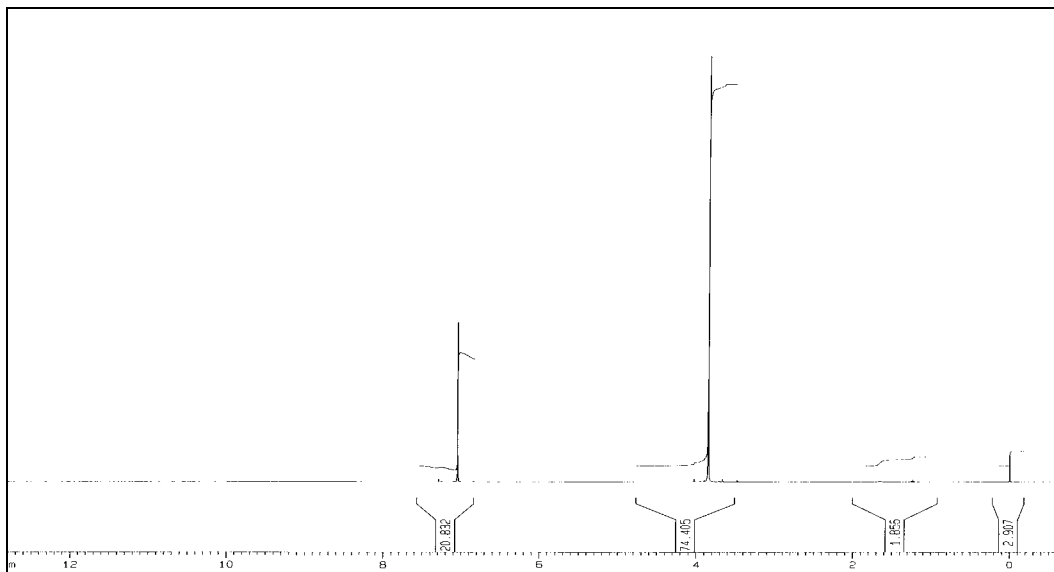
Im Reinprodukt sind Nebenprodukte nur in Spuren vorhanden

GC von der zweiten Kristallfraktion

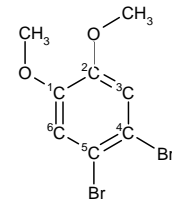
| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent |
|----------------------|--------------------------------|-----------------|
| 15.1 | 4,5-Dibrom-1,2-dimethoxybenzol | 98.3 |
| 11.4 | 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol | 1.6 |

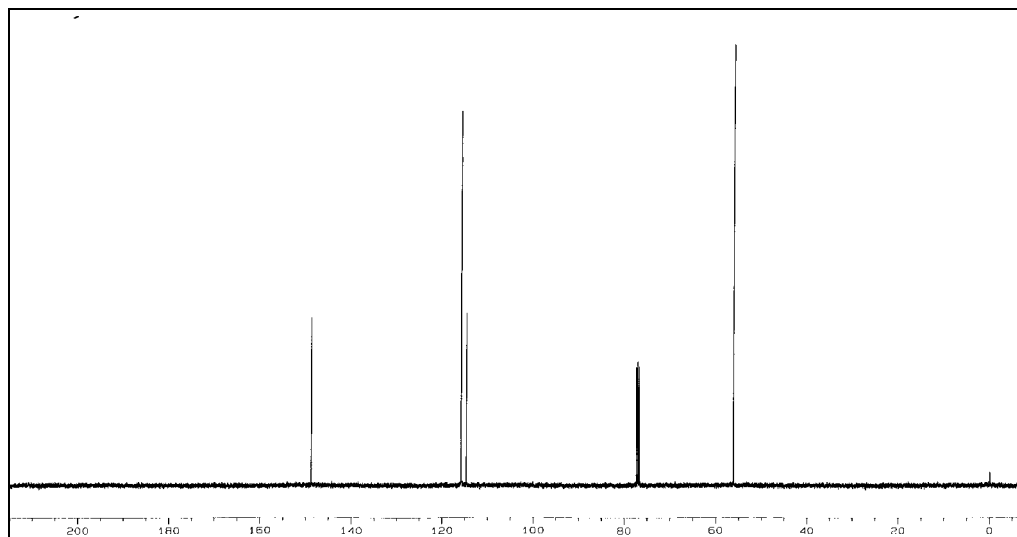
GC von der Restmutterlauge

| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent |
|----------------------|--------------------------------|-----------------|
| 15.0 | 4,5-Dibrom-1,2-dimethoxybenzol | 29.4 |
| 11.4 | 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol | 66.7 |

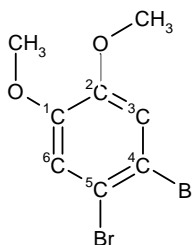
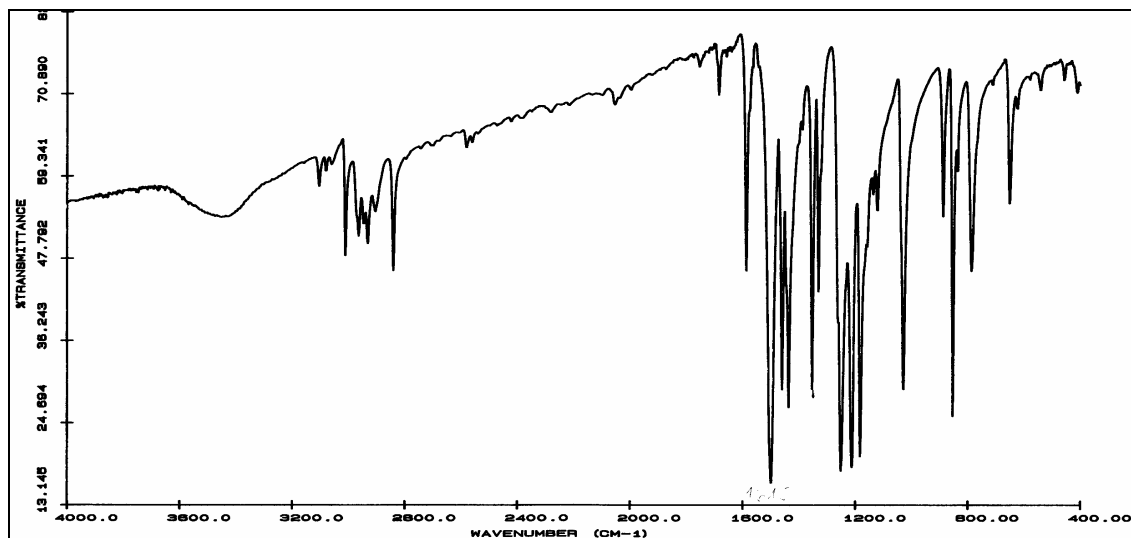
^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)**

| δ (ppm) | Multiplizität | Anzahl H | Zuordnung |
|----------------|---------------|----------|---------------|
| 3.85 | s | 6 | CH_3 |
| 7.05 | s | 2 | 3-H, 6-H |



^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)

| δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|---------------|
| 56.14 | CH_3 |
| 114.62 | C-4, C-5 |
| 115.78 | C-3, C-6 |
| 148.74 | C-1, C-2 |
| 76.5-77.5 | Lsgm. |

**IR Spektrum von Reinprodukt (KBr)**

| Wellenzahl (cm^{-1}) | Zuordnung |
|---------------------------------|--------------------|
| 3100 - 3000 | C-H-Valenz, Aromat |
| 2840 | C-H-Valenz, Alkan |
| 1585 | C=C-Valenz, Aromat |