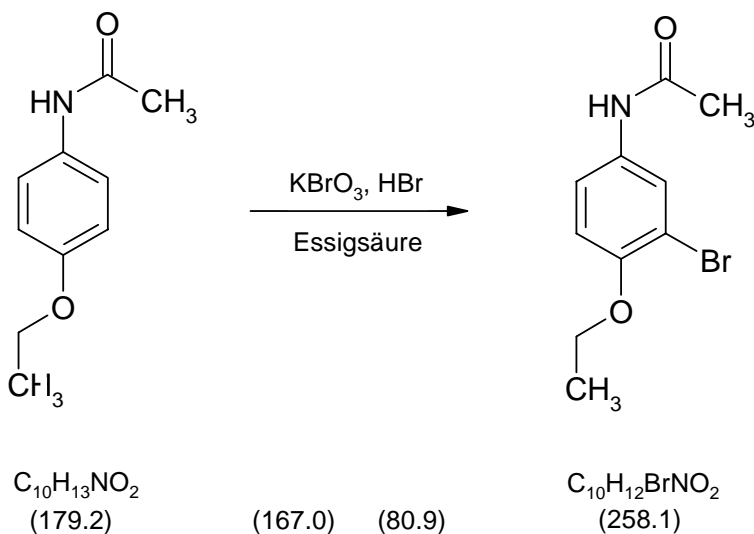


1006 Bromierung von 4-Ethoxyacetanilid (Phenacetin) zu 3-Brom-4-ethoxyacetanilid



Literatur

P.F. Schatz, *J. chem. Educ.* **1996**, 73, 267

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Bromierung
Aromat, Bromaromat, Arylether

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Zutropfen mit Tropftrichter, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Erlenmeyerkolben, 1 L Becherglas, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Tropftrichter, Büchnertrichter, Absaugflasche, 250 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

4-Ethoxyacetanilid (Schmp. 133-136 °C)	17.9 g (100 mmol)
Kaliumbromat	5.56 g (33.3 mmol)
Bromwasserstoffsäure (48%) (Sdp. 126 °C)	29.8 g (20 mL, 177 mmol)
Essigsäure (Sdp. 118 °C)	135 mL
0.2 M Natriumdisulfit-Lösung	60 mL

Methanol (Sdp. 65 °C)
Eis

etwa 80 mL

Durchführung der Reaktion

In einem 500 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetrührstab und Innenthermometer werden 17.9 g (100 mmol) 4-Ethoxyacetanilid in 135 mL Essigsäure unter Rühren gelöst. Zu der Lösung gibt man 5.56 g (33.3 mmol) Kaliumbromat und lässt anschließend bei Raumtemperatur unter Rühren 29.8 g (20 mL, 177 mmol) Bromwasserstoffsäure zutropfen. Die Mischung wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung

Man gießt die braune klare Lösung in einem 1 L Becherglas in 300 mL Eiswasser, dabei fällt das Produkt als heller Niederschlag aus. Die Mischung wird noch 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, in einem Becherglas mit 60 mL 0.2 M Natriumdisulfitlösung mit einem Glasstab durchgerührt, erneut abgesaugt, auf dem Filter mit 100 mL Wasser gewaschen, abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Rohausbeute: 26.7 g; GC-Reinheit 89% (siehe Analytik)

Das Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser (3:1) umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 19.1 g (74.0 mmol, 74%); farblose kristalline Substanz, Schmp. 110-111 °C; GC-Reinheit 98%

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Filtrate	evtl. noch enthaltenes Brom mit Natriumdisulfit reduzieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

3-4 Stunden, ohne die Zeit zum Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeiten

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 30 mmol)

Geräte

250 mL Erlenmeyerkolben, 600 mL Becherglas, Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Tropftrichter, Büchnertrichter, Absaugflasche, 100 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

4-Ethoxyacetanilid (Schmp. 133-136 °C)	5.38 g (30.0 mmol)
Kaliumbromat	1.67 g (10.0 mmol)
Bromwasserstoffsäure (48%) (Sdp. 126 °C)	8.9 g (6.0 mL, 53 mmol)
Essigsäure (Sdp. 118 °C)	40 mL
0.2 M Natriumdisulfit-Lösung	20 mL
Methanol (Sdp. 65 °C)	etwa 20 mL
Eis	

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetrührstab und Innenthermometer werden 5.38 g (30.0 mmol) 4-Ethoxyacetanilid in 40 mL Essigsäure unter Rühren gelöst. Zu der Lösung gibt man 1.67 g (10.0 mmol) Kaliumbromat und lässt anschließend bei Raumtemperatur unter Rühren 8.9 g (6.0 mL, 53 mmol) Bromwasserstoffsäure zutropfen. Die Mischung wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung

Man gießt die braune klare Lösung in einem 600 mL Becherglas in 100 mL Eiswasser, dabei fällt das Produkt als heller Niederschlag aus. Die Mischung wird noch 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, in einem Becherglas mit 20 mL 0.2 M Natriumdisulfitlösung mit einem Glasstab durchgerührt, erneut abgesaugt, auf dem Filter mit 100 mL Wasser gewaschen, abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Rohausbeute: 9.27 g; GC-Reinheit 89% (siehe Analytik)

Das Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser (3:1) umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 4.5 g (17.4 mmol, 58%); farblose kristalline Substanz, Schmp. 110-111 °C; GC-Reinheit 98%

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Filtrate	evtl. noch enthaltenes Brom mit Natriumdisulfit reduzieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

3-4 Stunden ohne die Zeit zum Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeiten

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**GC**

GC-Bedingungen:

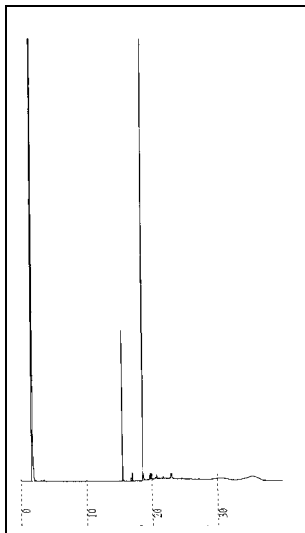
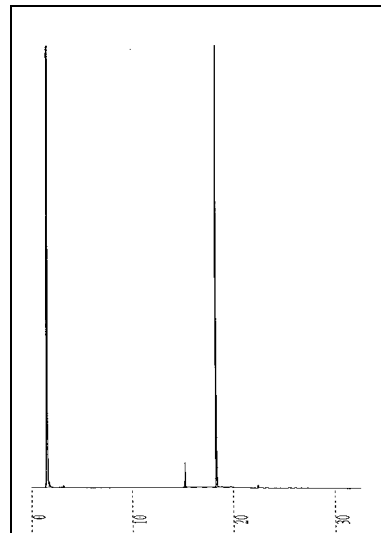
Säule: 5CB Low Blend/MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 μL Trägergas: H_2 , Säulenvordruck 50 kPa

Ofentemperatur: 60 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 240 °C (30 min)

Detektor: FID, 310 °C

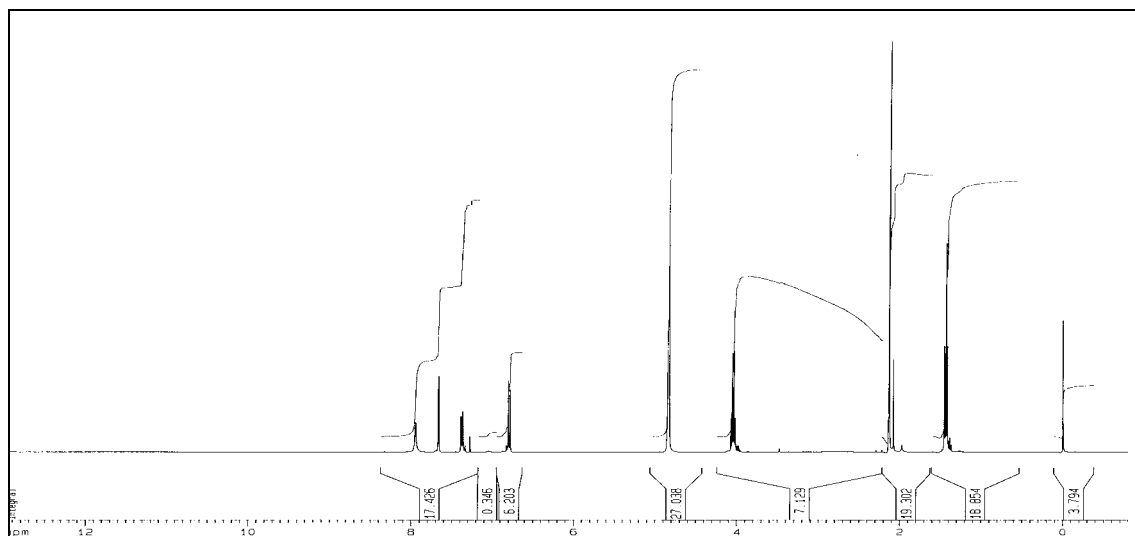
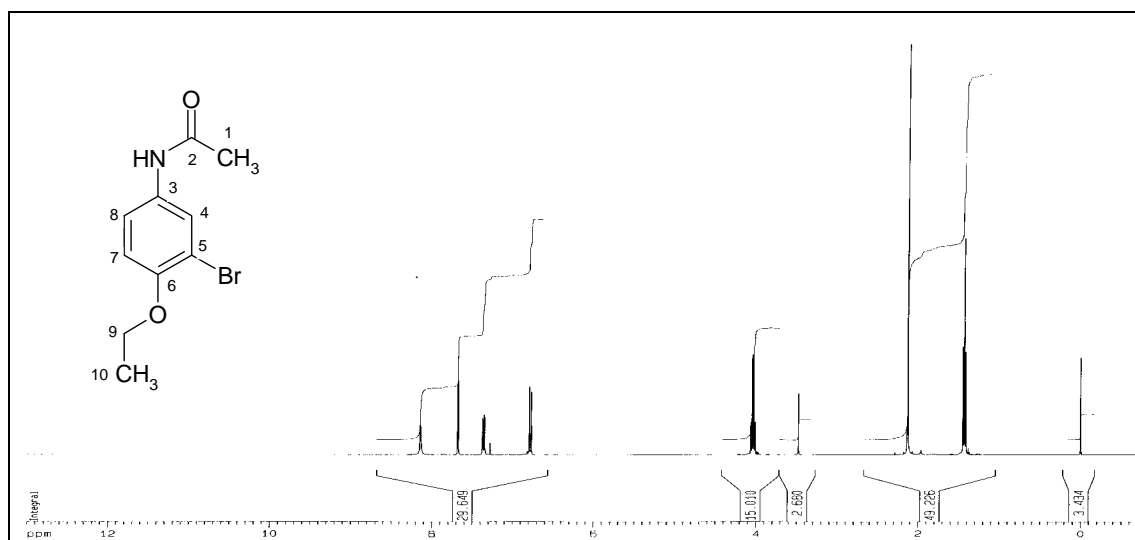
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

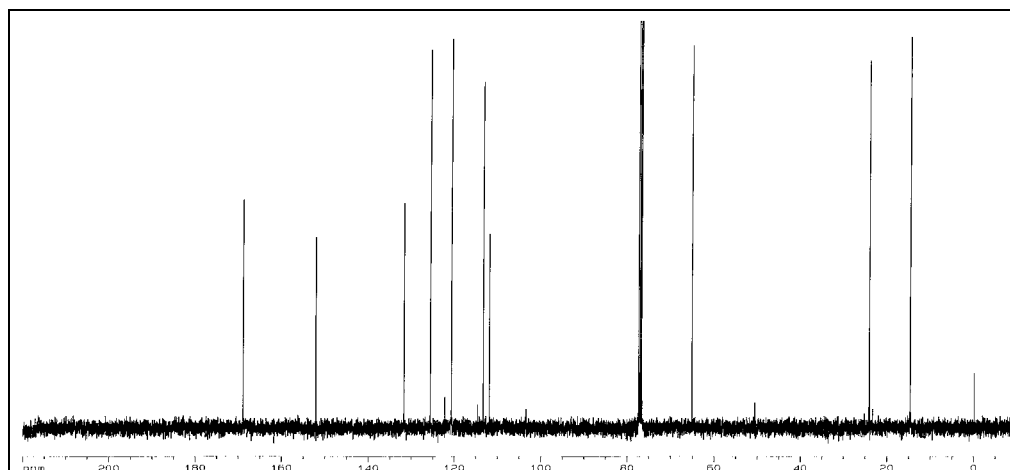
GC vom Rohprodukt**GC vom Reinprodukt**

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Rohprodukt	Reinprodukt
18.5	Produkt (3-Brom-4-ethoxyacetanilid)	89.6	98
15.6	Edukt (4-Ethoxyacetanilid)	10.4	

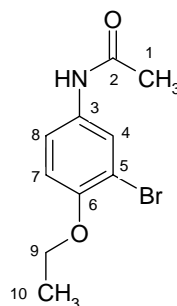
Im Rohprodukt wurden mit GC/MS noch Spuren von 2-Brom-4-ethoxyacetanilid und von zweifach bromierten Nebenprodukten nachgewiesen.

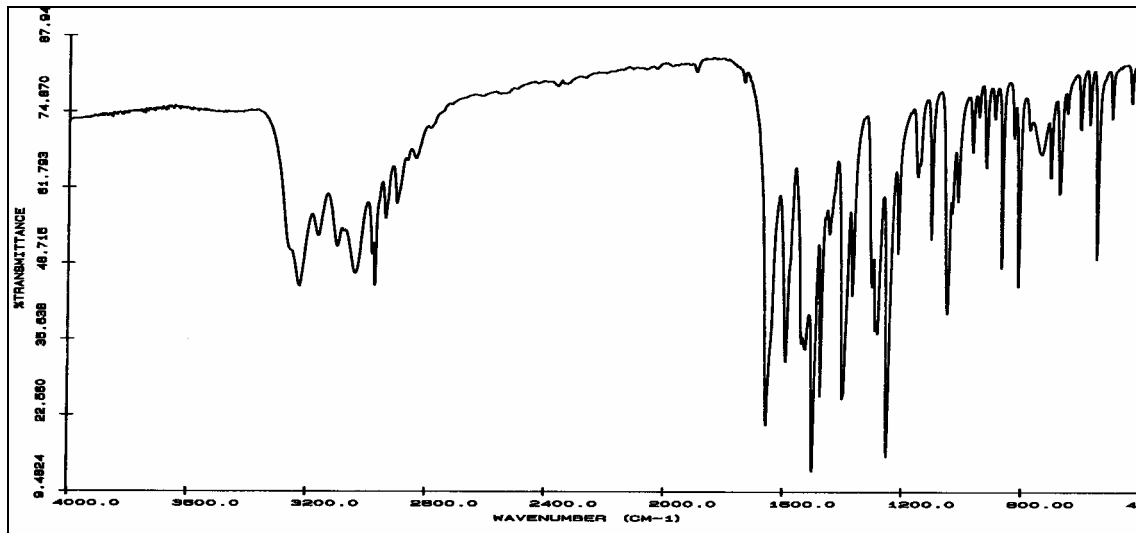
^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.43	t	3	10-H
2.13	s	3	1-H
4.03	q	2	9-H
6.77	dd	1	7-H
7.35	dd	1	8-H
7.68	dd	1	4-H
8.13	s	1	NH
7.26			Lsgm.

^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (100 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
14.64	C-10
24.06	C-1
65.11	C-9
111.87	C-5
113.31	C-7
120.71	C-8
125.61	C-4
131.73	C-3
152.12	C-6
168.91	C-2
76.5-77.5	Lsgm.



IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3225 - 3165	N-H-Valenz
3100 - 3040	C-H-Valenz, Aromat
2980 - 2840	C-H-Valenz, Alkan
1655	C=O-Valenz, Carbonsäureamid
1500	C=C-Valenz, Aromat