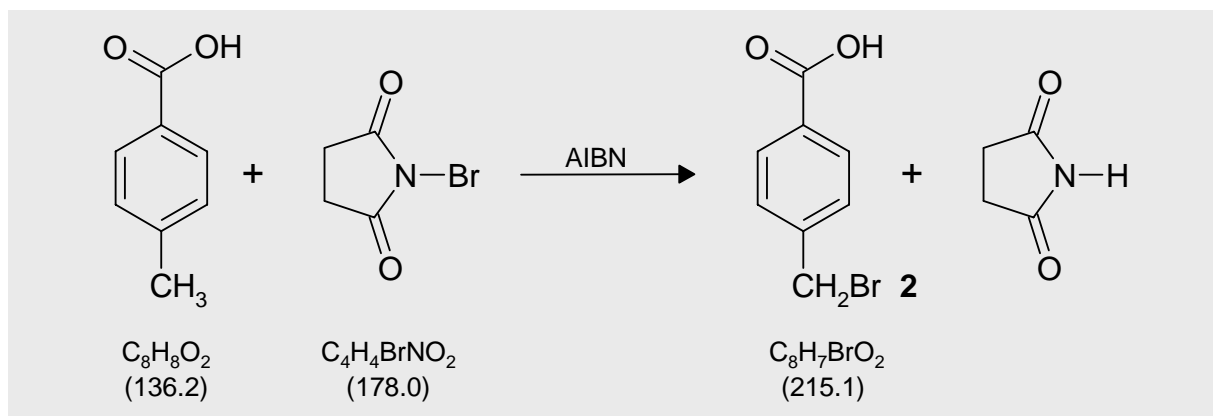


### 1.5.2 Benzylsubstitution von 4-Methylbenzoesäure zu 4-(Brommethyl)-benzoesäure (2) mit *N*-Bromsuccinimid



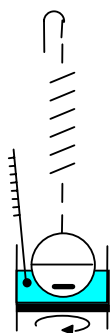
**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss

**Edukt für 4.3.2.8**

#### Chemikalien

4-Methylbenzoesäure  
*N*-Bromsuccinimid  
 Azoisobutyronitril  
 Cyclohexan

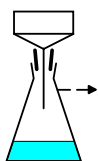
Schmp. 180–182 °C.  
 NBS, Schmp. 180–183 °C. **Reizt Augen, Atmungsorgane und Haut.**  
 AIBN, Schmp. 102–103 °C (Zers.).  
 Sdp. 80 °C,  $d = 0.78$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Einhalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 60 mmol (8.17 g) 4-Methylbenzoesäure, 60 mmol (10.7 g) *N*-Bromsuccinimid und 75 ml trockenes Cyclohexan vorgelegt. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man eine Spatelspitze (30–40 mg) Azoisobutyronitril<sup>1</sup> und erhitzt das Gemisch langsam bis zum Sieden. Der Beginn der Reaktion kann sich durch heftiges Sieden bemerkbar machen. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt.



#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird der Reaktionskolben 1 h ins Eisbad gestellt, anschließend filtriert man über einen Büchnertrichter und wäscht den Rückstand noch dreimal mit je 35 ml Cyclohexan (→ **R**<sub>1</sub>). Der Feststoff wird mit 150 ml Wasser versetzt<sup>2</sup> und 10 min gerührt. Das ungelöste Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 50 ml Eiswasser gewaschen (→ **E**<sub>1</sub>) und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Ausbeute an **2**: 80–90%, Schmp. 223–226 °C.

Der Schmelzpunkt kann durch geringe Mengen 4-Methylbenzoesäure und Feuchtigkeit deutlich niedriger liegen. Das Produkt kann dennoch im **Versuch 4.3.2.8** weiter umgesetzt werden. Die Reinheit ist dünnschichtchromatographisch zu überprüfen: Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator, Laufmittel Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1,  $R_F=0.4$ , Detektion mit UV-Lampe, 4-Methylbenzoesäure zum Vergleich mitlaufen lassen!

<sup>1</sup> Welche Funktion hat das Azoisobutyronitril? (Formel, Reaktion in siedendem Cyclohexan?)

<sup>2</sup> Was bewirkt diese Prozedur?

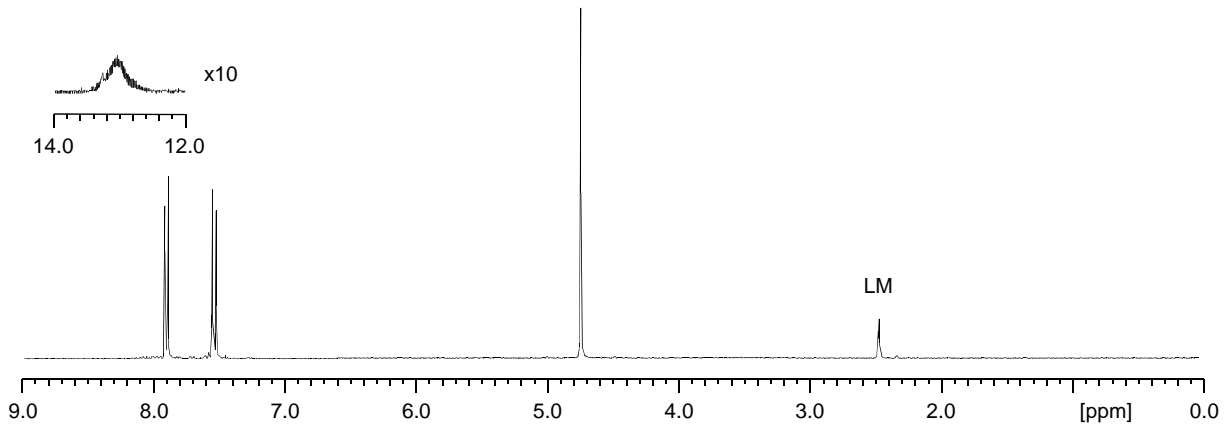
### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

**R<sub>1</sub>**: Lösungsmittel mit Spuren organischer Verunreinigungen → **Recycling** (Cyclohexan).

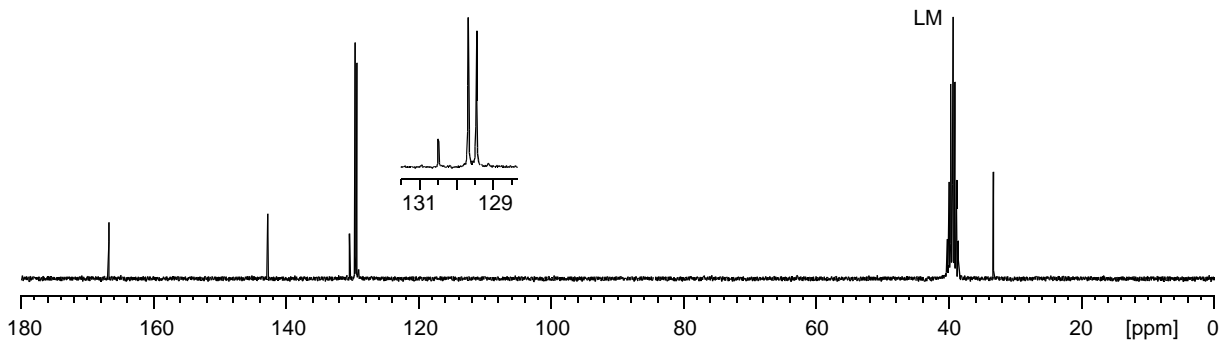
**E<sub>1</sub>**: Wässrige Lösung mit Spuren organischer Verbindungen → **Entsorgung** (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

### Auswertung des Versuchs

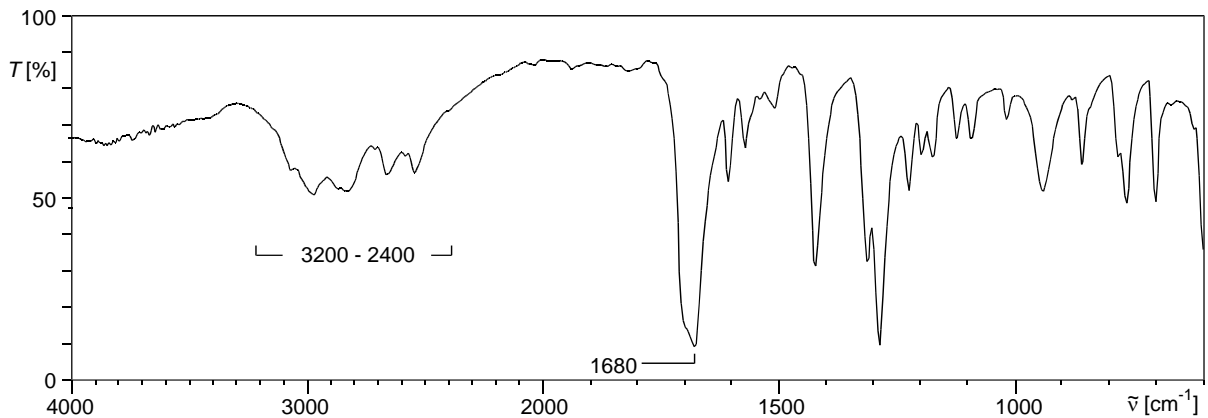
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **2** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 4.75 (2 H), 7.54 (2 H), 13.15 (1 H).



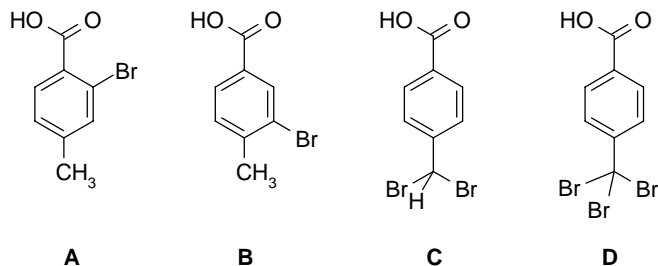
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) von **2**: δ = 33.29 (CH<sub>2</sub>), 129.45 (CH), 129.68 (CH), 130.50 (C), 142.86 (C), 166.85 (C).



**IR-Spektrum** von **2** (KBr):



\* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A – D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

*N*-Bromsuccinimid eignet sich generell zur radikalischen Substitution allylischer und benzyliischer Wasserstoffatome. In letzterem Fall hat sich zur Aktivierung sichtbares Licht am besten bewährt.<sup>[1,2]</sup>

- [1] Sh. Futamura, Z.-M. Zong, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 345–348.
- [2] J.G. Traynham, Y.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3590–3594.