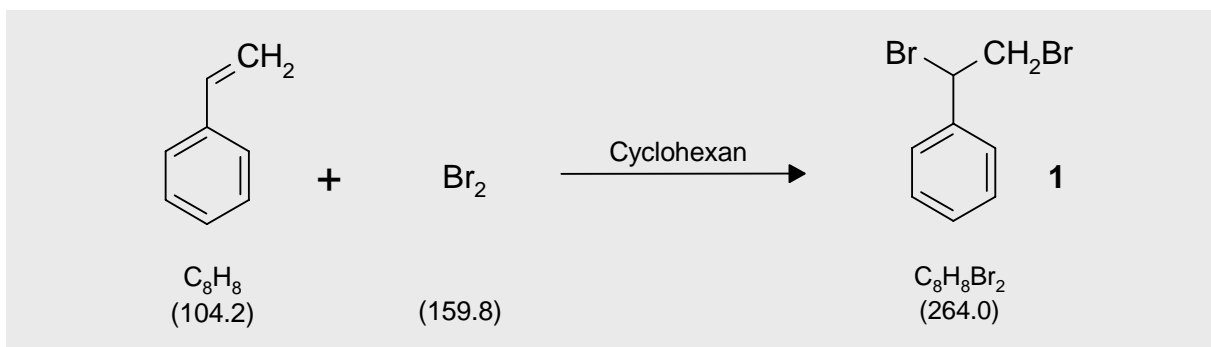


3.1.1 Addition von Brom an Styrol zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan (1)



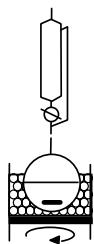
Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 2.2.5

Chemikalien

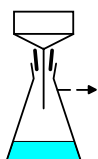
Styrol	Sdp. 145–146 °C, $d = 0.91$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, n_D^{20} : 1.3611.
Brom	Sdp. 58 °C, $d = 3.12$ g/ml, Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Verursacht schwere Verätzungen an Haut, Augen und Atmungsorganen . Nicht abwägen, sondern mit einem kleinen Messzylinder, Messpipette oder Spritze abmessen.
Cyclohexan	Schmp. 6.5 °C, 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 Tropftrichter und Magnetrührer werden 0.10 mol (10.4 g, 11.5 ml) frisch destilliertes Styrol in 100 ml Cyclohexan gelöst, die Mischung wird in einem kalten Wasserbad (8–10 °C) 10 Minuten unter Rühren gekühlt. Dann tropft man eine Lösung von 0.10 mol (15.6 g, 5.0 ml) Brom in 50 ml Cyclohexan so zu, dass die rotbraune Farbe des Broms nach der Zugabe jeweils wieder verschwindet¹ ($\rightarrow \text{E}_1$). Anschließend wird die Mischung noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

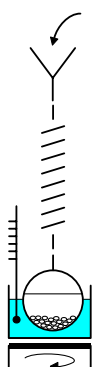


Isolierung und Reinigung

Das ausgefallene Produkt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und gut abgepresst. Aus der Mutterlauge wird das Lösungsmittel ($\rightarrow \text{R}_1$) unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert, man erhält eine zweite Produktfraktion. Die beiden Rohprodukte werden bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über Silicagel getrocknet und jeweils Ausbeute sowie Schmelzpunkte bestimmt. Die vereinigten Rohprodukte (ca. 98%) können ohne Reinigung in **Versuch 2.2.5** weiter umgesetzt werden.

Zur weiteren Reinigung von **1** prüfe man die Löslichkeit in

- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ($\rightarrow \text{E}_3$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \text{E}_2$)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \text{E}_2$)



Zur Reinigung werden in einem Reagensglas 1.0 g Rohprodukt aus etwa 7 ml Cyclohexan umkristallisiert: Unter Rühren mit einem

Glasstab erwärmt man die Mischung in einem Wasserbad auf 65 °C, bis alles gelöst ist² (keine offene Flamme!). Dann lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, zuletzt im kalten Wasserbad (8–10 °C). Die Kristalle werden rasch auf einem Hirschtrichter abgesaugt. Zum Nachwaschen verwendet man wenig kaltes Cyclohexan (→ E₂). Man bestimmt Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinerprodukts. Ausbeute an **1**: 80%, Schmp. 70–72 °C.

¹ Was ist zu beobachten?

² Weshalb soll nicht höher erhitzt werden?

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

E₁: Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit einer wässr. Natriumsulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung zur Vernichtung des Broms gespült → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

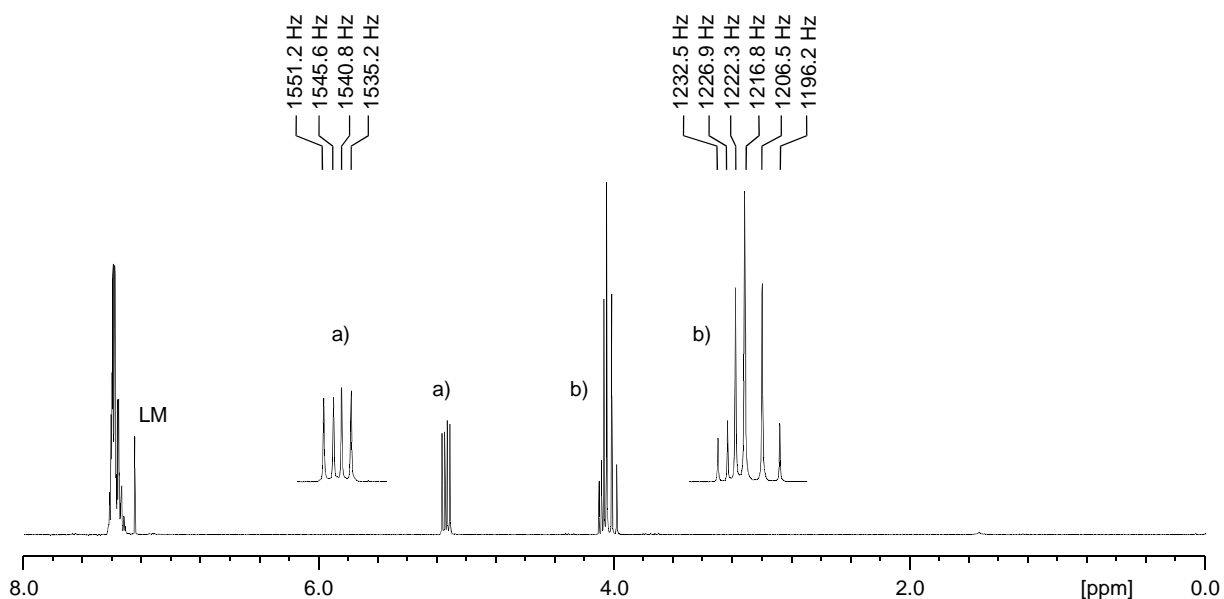
E₂: Wasserfreie Mutterlauge der Umkristallisation → Entsorgung (RHal).

E₃: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

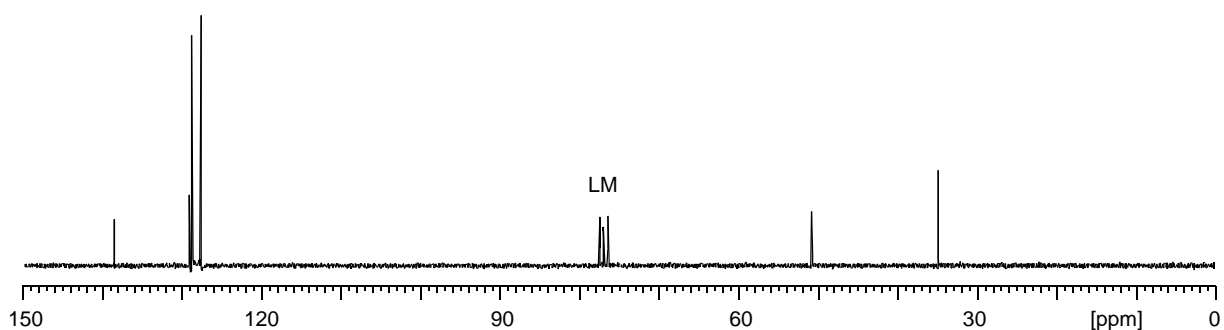
R₁: Abdestilliertes Solvens → Recycling (Cyclohexan).

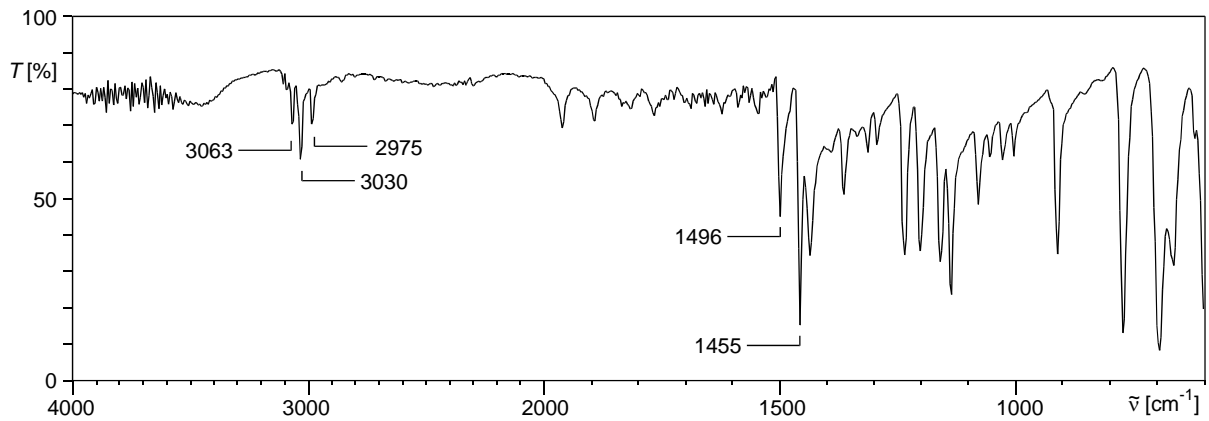
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.02 (1 H), 4.08 (1 H), 5.14 (1 H), 7.30–7.44 (5 H).

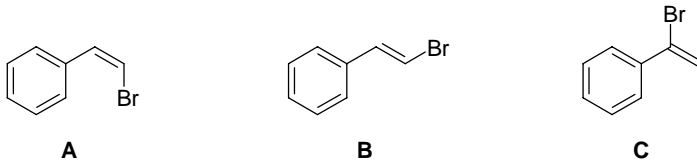


¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 35.06 (CH₂), 50.90 (CH), 127.69 (CH), 128.90 (CH), 129.23 (CH), 138.63(C).



IR-Spektrum von 1 (KBr):

* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

In der gängigen Literatur^[1] wird Tetrachlormethan (toxisch) als Solvens benutzt, das hier durch Cyclohexan ersetzt wurde. In den frisch hergestellten Bromlösungen findet noch keine (radikalische) Substitution des Cyclohexans statt. Die *trans*-Selektivität der Bromaddition an Styrolderivate ist stark lösungsmittelabhängig.^[2,3]

[1] H. Fieselmann, K. Sasse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1956**, 89, 1775–1791.

[2] R.C. Fahey, H.-J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4429–4434.

[3] J.H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1477–4483.