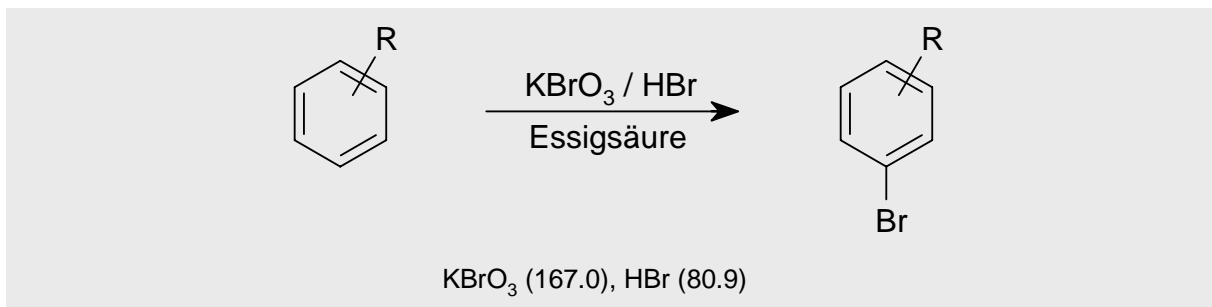


### 7.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung von aktivierten Aromaten mit Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

#### Chemikalien

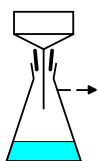
Substituierter Aromat	Siehe Versuche 7.1.2 - 7.1.4.
Kaliumbromat	<b>Cancerogen, giftig</b> , brandfördernd.
Bromwasserstoffsäure	48proz. wässrige Lösung, $d = 1.49$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Natriumdisulfit	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
Eisessig	Sdp. 118 °C, $d = 1.05$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> .
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem eingespannten 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Thermometer und Magnetrührstab werden 30.0 mmol der aromatischen Verbindung in 40 ml Essigsäure gelöst. Zu der Lösung gibt man 10.0 mmol (1.67 g) Kaliumbromat ( $\rightarrow$  E<sub>1</sub>)<sup>1</sup> und lässt anschließend bei Raumtemperatur unter Rühren 53.0 mmol (8.94 g, 6.0 ml) 48proz. Bromwasserstoffsäure zutropfen.<sup>2</sup> Man rührt noch 30 min bei Raumtemperatur, gießt dann in 100 ml Eiswasser und rührt die Mischung weitere 15 min.



#### Isolierung und Reinigung

Das ausgefallene Produkt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit 20 ml einer 0.2 M Natriumdisulfit-Lösung<sup>3</sup> und anschließend mit 20 ml Wasser gewaschen. Filtrat und Waschlösungen werden vereinigt und entsorgt ( $\rightarrow$  E<sub>2</sub>). Das Produkt wird im Exsikkator getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts, das entsprechend den Einzelvorschriften umkristallisiert wird.

<sup>1</sup> Warum wird Bromwasserstoffsäure zuletzt zugegeben?

<sup>2</sup> Temperaturänderung protokollieren! Welche Farbänderung wird beobachtet? Formulieren Sie die Redoxgleichung für die Reaktion von Bromat mit Bromwasserstoffsäure. Erklären Sie die Stöchiometrie der eingesetzten Reagenzien.

<sup>3</sup> Wozu wird mit Disulfit-Lösung gewaschen?

#### Hinweise zur Entsorgung (E)

E<sub>1</sub>: Reste von Kaliumbromat mit Natriumdisulfit-Lösung umsetzen  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit Halogenid).

E<sub>2</sub>: Wässrige, halogenhaltige Lösung mit Salzen und Resten organischer Verunreinigungen  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die in-situ-Erzeugung von Brom durch Konproportionierung aus Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure vermeidet das Arbeiten mit elementarem Brom und erlaubt die Darstellung kleinerer (< 1 g) und auch größerer Mengen (im g-Maßstab).

Kaliumbromat ist zwar krebserregend und giftig (beim Verschlucken), als kristalline Substanz aber einfacher und sicherer handhabbar als das leicht flüchtige, stark ätzende und sehr giftige elementare Brom.

Mit Kaliumchlorat/ Salzsäure sind analog auch elektrophile Chlorierungen möglich, allerdings meist mit geringeren Ausbeuten. Unter den milden Reaktionsbedingungen sind nur Halogenierungen elektronenreicher Aromaten möglich (donorsubstituierte Aromaten).

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