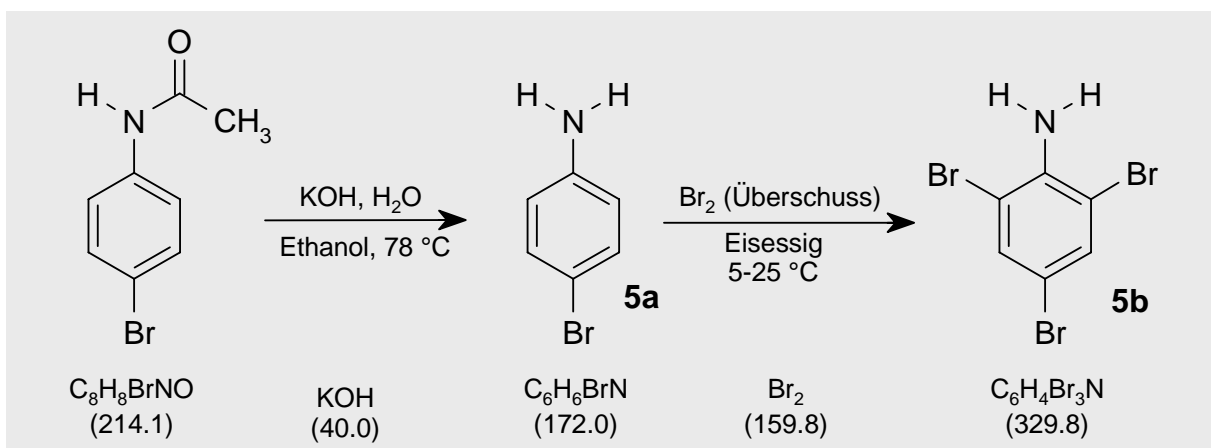
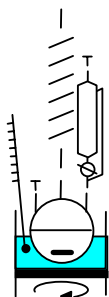


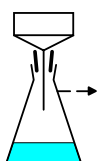
7.1.5 Bromierung von 4-Bromacetanilid zu 2,4,6-Tribromanilin (5)

**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation**Edukt für 7.4.4****Chemikalien**

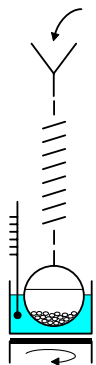
4-Bromacetanilid	Schmp. 166–169 °C (aus Versuch 7.1.2).
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79\text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C 59 hPa.
Kaliumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Brom	Sdp. 58 °C, $d = 3.12\text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Verursacht schwere Verätzungen an Haut, Augen und Atmungsorganen . Nicht abwägen, sondern mit einem Messzylinder abmessen.
Eisessig	Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C, $d = 1.05\text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht schwere Verätzungen .
Natriumdisulfit	Na ₂ S ₂ O ₅ reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

DurchführungVor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-3-Halskolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 40.0 mmol (8.56 g) 4-Bromacetanilid in 30 ml Ethanol unter Erwärmen gelöst. Man versetzt mit der Lösung von 147 mmol (8.00 g) Kaliumhydroxid in 14 ml Wasser und erhitzt 2.5 h unter Rückfluss zum Sieden. Die erhaltene Mischung wird bis zur deutlich sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt (etwa 68 ml). Unter Rühren und Kühlung in einem Eisbad tropft man mit einem Tropftrichter die Lösung von 110.0 mmol (17.5 g, 5.5 ml) Brom in 15 ml Eisessig zu ($\rightarrow \text{E}_1$).¹ Man lässt noch etwa 15 min ohne Kühlung weiterrühren und gießt dann das Reaktionsgemisch in ein Becherglas auf etwa 200 ml Eiswasser. Wenn die Lösung noch gelb ist, gibt man Natriumdisulfit bis zur Entfärbung zu.²

Isolierung und Reinigung

Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen ($\rightarrow \text{E}_2$) und anschließend im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz über Kaliumhydroxid getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeiten:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) (\rightarrow **E₃**)
- Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.4) (\rightarrow **E₃**)
- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) (\rightarrow **E₂**)
- Ethanol/Wasser (\rightarrow **E₂**)

Zur Reinigung kristallisiert man aus Ethanol um, Kristallisation im Eisbad, Absaugen auf einem Büchnertrichter (Mutterlauge \rightarrow **E₃**), Vakuumexsikkator über Silicagel. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **5b**: 65–80%, Schmp. 122 °C.

- ¹ Welches Produkt reagiert mit Brom (4-Bromacetanilid oder 4-Bromanilin **5a**)?
- ² Woher rührt die Gelbfärbung? Reaktion mit Natriumhydrogensulfit?

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit einer wässr. Natriumdisulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung zur Reduktion des Broms zu Bromid gespült \rightarrow Abwasser.

E₂: Wässriges Filtrat und Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

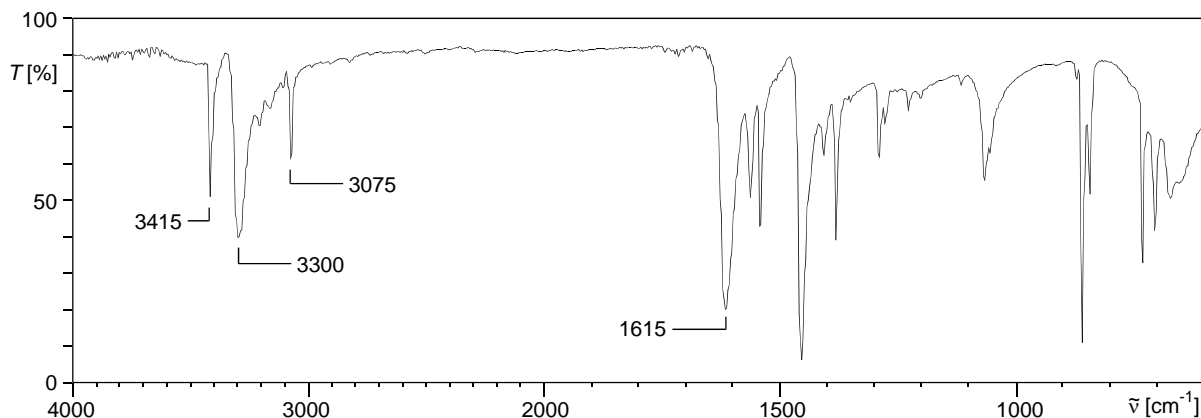
E₃: Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (RHal).

Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **5b** (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.56 (s, 2 H, breit), 7.50 (s, 2 H).

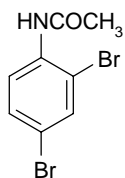
¹³C-NMR Spektrum von **5b** (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 108.84 (C), 110.23 (C), 133.85 (CH), 141.38 (C).

IR-Spektrum von **5b** (KBr):

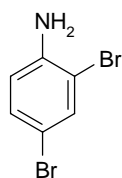


* Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.

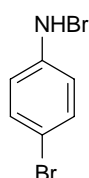
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Hydrolyse von 4-Bromacetanilid erzeugt 4-Bromanilin **5a**, das zum dreifach bromierten **5b** substituiert wird. Der Vergleich der Versuche 7.1.2 und 7.1.5 zeigt die unterschiedlich aktivierende Kraft von Acetamino- und Amino-Gruppen als Donor-Substituenten und die größere Donorstärke der Amino-Gruppe.