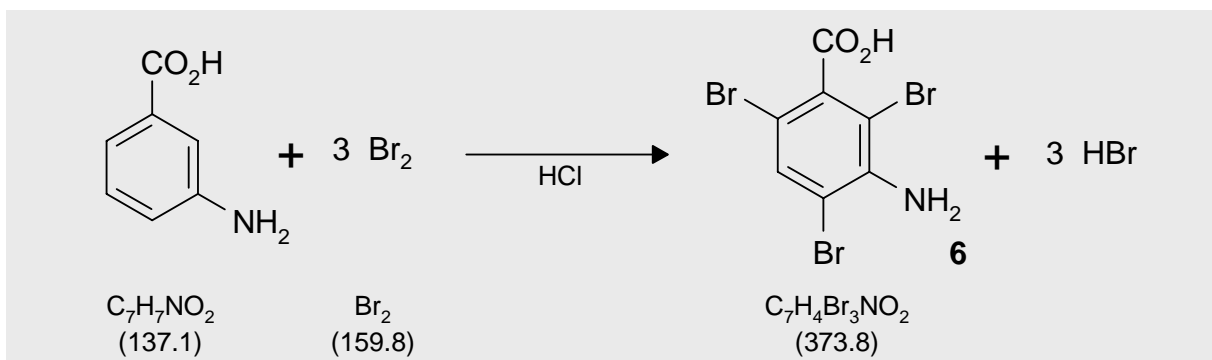


7.1.6 Bromierung von 3-Aminobenzoesäure zu 3-Amino-2,4,6-tribrom-benzoesäure (6)



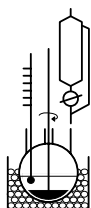
Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 7.4.5

Chemikalien

3-Aminobenzoesäure	Schmp. 178–180 °C.
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 Messzylinder abmessen.
Eisessig	Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C, $d = 1.05$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht schwere Verätzungen .
Konz. Salzsäure	38 Gew. %, $d = 1.18$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.

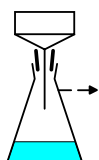
Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 50.0 mmol (6.85 g) 3-Aminobenzoesäure, 40 ml konz. Salzsäure und 200 ml Wasser vorgelegt. Zu diesem Gemisch tropft man unter Eisbadkühlung und Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 220 mmol (35.2 g, 11.3 ml) Brom in 10 ml Eisessig zu (\rightarrow **E₁**). Die Bromierung ist beendet, wenn eine Gelbfärbung des Gemisches bestehen bleibt.¹

Isolierung und Reinigung



Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen, um überschüssiges Bromwasser und Säure zu entfernen (\rightarrow **E₂**). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts (Schmp. 170–172 °C). Das erhaltene Produkt wird ohne weitere Reinigung in **Versuch 7.4.5** verwendet. Ausbeute an **6**: 80–90%.

¹ Woher rührt die Gelbfärbung? Man kontrolliere die Stöchiometrie der Reaktion.

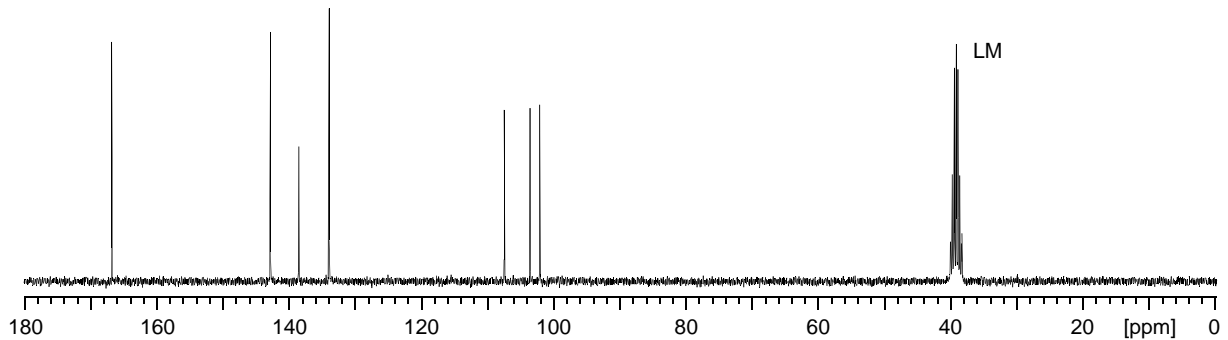
Hinweise zur Entsorgung (E)

- E₁:** Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit einer wässrigen Natriumdisulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung zur Reduktion des Broms zu Bromid gespült \rightarrow Abwasser.
- E₂:** Das wässrige Filtrat wird mit Natriumdisulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

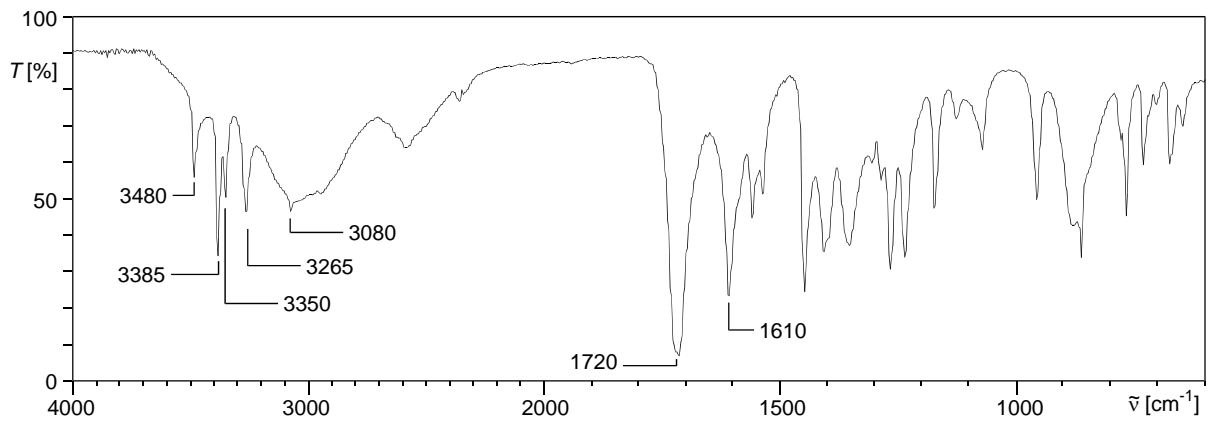
Auswertung des Versuchs

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 5.66$ (s, 2 H, breit), 7.74 (s, 1H), um 14.0 (1 H, sehr breit).

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **6** (75.5 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 102.17$ (C), 103.61 (C), 107.51 (C), 133.96 (CH), 138.54 (C), 142.84 (C), 166.73 (C).

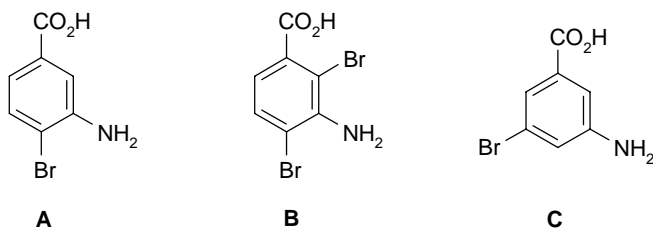


IR-Spektrum von **6** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den σ -Komplexen als Zwischenstufen).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Benzoessäure wird nur unter drastischen Bedingungen in *meta*-Stellung bromiert. Die aktivierende Aminogruppe überspielt den desaktivierenden Effekt der Carboxylfunktion, erlaubt eine Dreifachbromierung unter milden Bedingungen und lenkt in *ortho*- und *para*-Position relativ zur Aminogruppe.