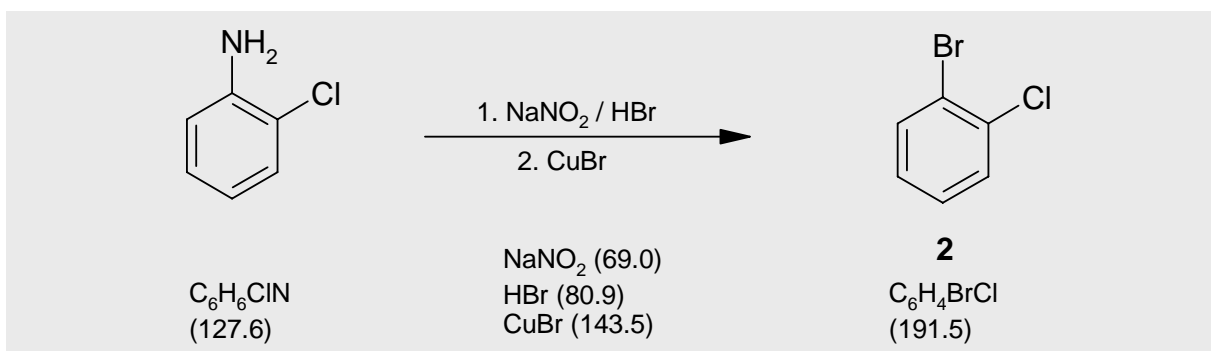


7.4.2 Sandmeyer-Reaktion von 2-Chloranilin zu 2-Chlor-brombenzol (2)



Arbeitsmethoden: Wasserdampfdestillation, Destillation

Chemikalien

2-Chloranilin
Bromwasserstoffsäure

Natriumnitrit
Kupfer(I)-bromid
Cyclohexan

Schmp. $-3\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp. $207\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1.21\text{ g/ml}$. **Sehr giftig.**

48proz. wässrige Lösung, $d = 1.49\text{ g/ml}$. Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Giftig, brandfördernd.

Sdp. $80\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0.78\text{ g/ml}$. Dampfdruck bei $20\text{ }^\circ\text{C}$: 104 hPa.

Durchführung

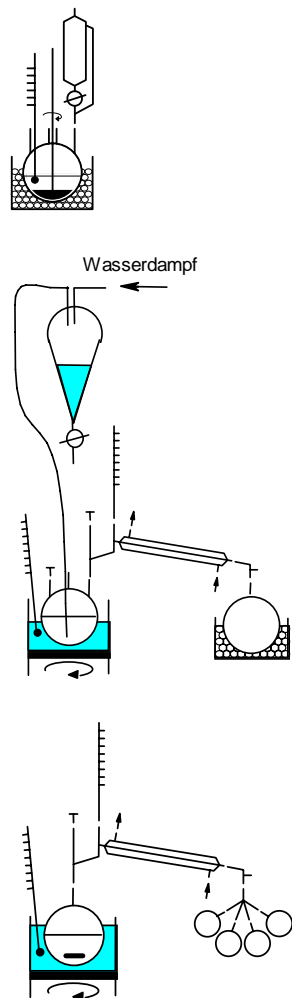
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 100 mmol (12.7 g) 2-Chloranilin und 30 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure vorgelegt. Die Mischung wird in einem Eis-Kochsalzbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unter Rühren läßt man bei dieser Temperatur eine Lösung von 100 mmol (6.90 g) Natriumnitrit in 12.5 ml Wasser so rasch zutropfen, dass die Innentemperatur $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet. Die Zugabe wird bei positivem Iod-Stärke-Test beendet. Man überführt die kalte Diazoniumsalz-Lösung erst unmittelbar vor der weiteren Umsetzung in den Tropftrichter zur Umsetzung mit CuBr.

Während der Diazotierung wird die Kupfer(I)-bromid-Lösung vorbereitet. Dazu wird in den 500-ml-Dreihalskolben der Apparatur zur Wasserdampfdestillation (mit Claisen-Brücke und 500-ml-Vorlagekolben) 55.0 mmol (7.90 g) Kupfer(I)-bromid und 8.0 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure vorgelegt, der Tropftrichter mit der Diazoniumsalz-Lösung aufgesetzt und die CuBr-Lösung zum Sieden erhitzt. Man tropft die Diazoniumsalz-Lösung in fünf Portionen zu und treibt das Produkt jeweils mit Wasserdampf über. Es werden insgesamt etwa 300 ml Destillat gesammelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$).

Isolierung und Reinigung

Das Destillat wird in einen Scheidetrichter überführt und einmal mit 80 ml Cyclohexan und noch zweimal mit je 50 ml Cyclohexan extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Cyclohexan abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$) und das Produkt in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und



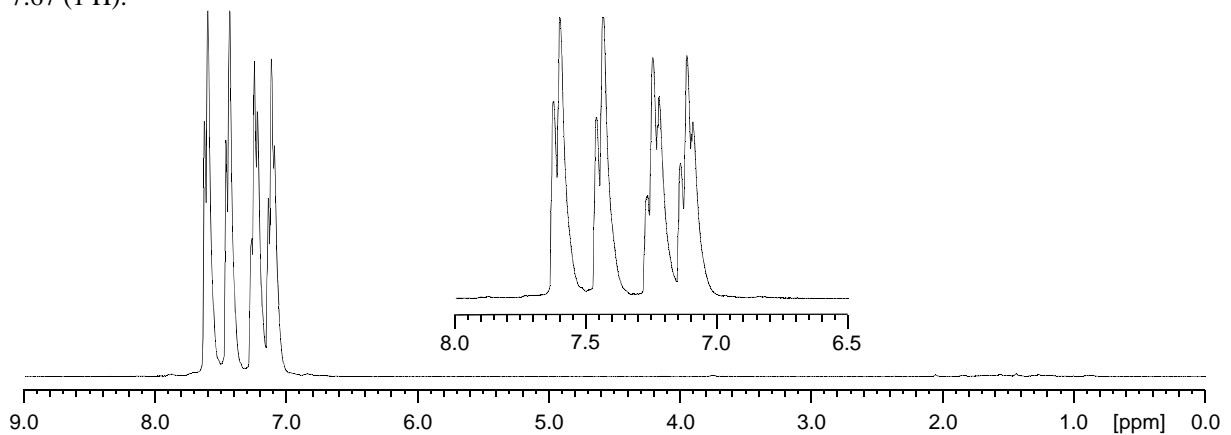
tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Der Siedepunkt ist bei 90–100 °C/18 hPa zu erwarten (→ **E**₄). Man bestimme die Ausbeute an Reinprodukt. Ausbeute an **2**: 65–75%, $n_D^{20} = 1.5809$.

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

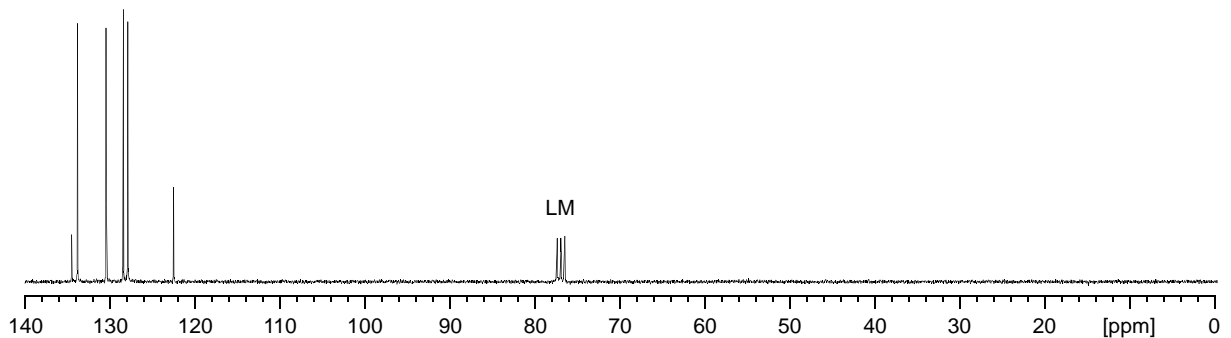
- E**₁: Destillationsrückstand der Wasserdampfdestillation: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Wässrige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₃: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RHal).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

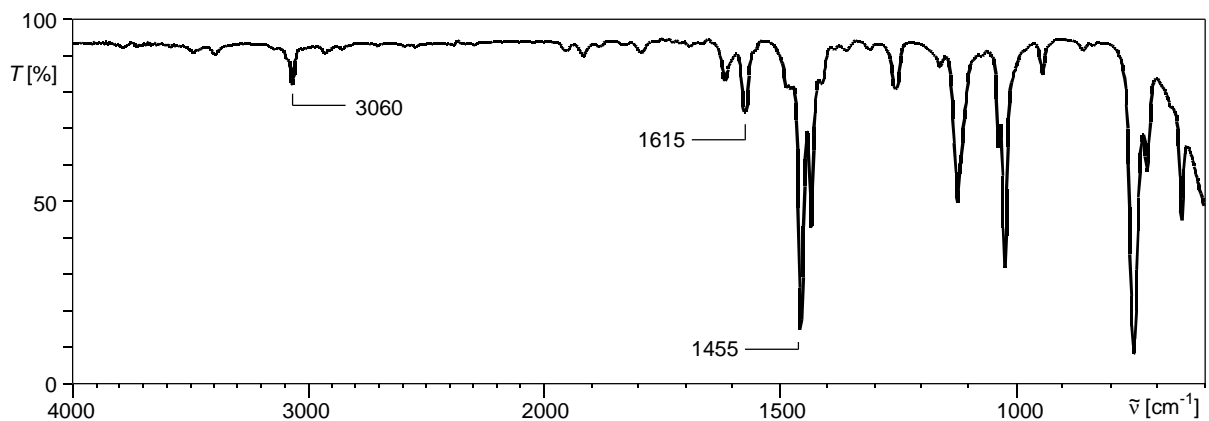
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.96–7.16 (1 H), 7.16–7.30 (1 H), 7.33–7.50 (1 H), 7.50–7.67 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 122.55 (C), 127.93 (CH), 128.47 (CH), 130.46 (CH), 133.83 (CH), 134.50 (C).

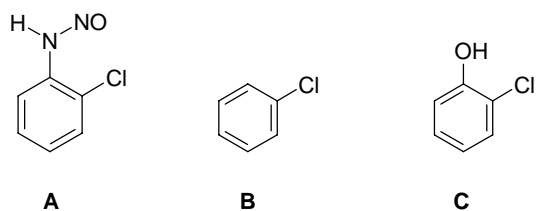


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus mit den reaktiven Zwischenstufen.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen mit allen Zwischenstufen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Durch Behandlung von Diazoniumsalzen mit Kupfer(I)-bromid oder -chlorid (siehe [Versuch 7.4.1](#)) können die entsprechenden Arylhalogenide in guten Ausbeuten erhalten werden. Die sogenannte *Sandmeyer*-Reaktion eignet sich hingegen nicht zur Darstellung von Arylfluoriden und -iodiden. Arylfluoride gewinnt man via *Schiemann*-Reaktion, Aryliodide aus Diazoniumsalzen und Kaliumiodid.