

## 4-2 Bromierung von trans-Stilben

Reaktionstyp: Elektrophile Addition

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien: *Teil 1:* Pyridin (2 ml), 48 %ige Bromwasserstoffsäure (4 ml), Brom (1 ml), Eisessig  
*Teil 2:* trans-Stilben (1 g), Eisessig (20 ml), Xylol

Warnhinweise:

*Brom* ist ein starkes Ätz- und Atemgift! Das Tragen von Handschuhen und das Arbeiten in einem gut ziehenden Abzug sind selbstverständlich. Überschüssiges Brom wird vor der Entsorgung mit Disulfidlösung vernichtet. Weitere Hilfen Siehe unter "Hinweise".

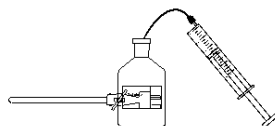
*Pyridin* ist gesundheitsschädlich und leicht entzündlich. Gefährdungen durch Pyridin kommen dennoch praktisch nicht vor, weil der Geruch der Substanz entsetzlich ist! Sie werden also ganz von selbst höllisch aufpassen wollen, dass Sie davon nichts verschütten oder auf Haut oder Kleidung bekommen. Wenn Sie sich im Umgang mit Chemikalien noch nicht ganz sicher sind und lieber keinen Ärger mit Ihren Labornachbarn haben wollen, führen Sie den Versuch lieber im Stinkraum durch.

Informieren Sie sich selbst, wie mit *Eisessig* und *Ethanol* umzugehen ist!

*Stilben* ist gesundheitsschädlich. Die herzustellenden *Produkte* sind haut- und augenreizend.

Hinweise:

- Messen Sie alle für den Teil 1 benötigten Flüssigkeiten mit Spritzen ab. Verwenden Sie Spritzen mit langer Kanüle! Tauchen Sie niemals die Spritze in die Vorratsflasche, sondern stets nur die Kanüle! Reichen Sie mit der Kanüle nicht bis herab auf die Flüssigkeitsoberfläche, so wenden Sie sich an den Saalassistenten! Gehen Sie wie folgt vor:
  - Flasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
  - Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
  - Flüssigkeit auf die Spritze aufziehen (etwas mehr als notwendig),
  - Spritze gemäß Abbildung nach unten drehen, dabei Kanüle in der Flasche lassen<sup>1</sup>,
  - Luft aus der Spritze herausdrücken,
  - überschüssige Flüssigkeit so weit herausdrücken, bis sich die gewünschte Menge in der Spritze befindet,
  - Beim Entleeren der Spritze nicht zu stark auf den Kolben drücken, weil sonst die nur aufgesteckte Kanüle wegspringt und die Flüssigkeit verspritzt.
- Lassen Sie die Spritze nach Gebrauch nicht einfach vergammeln! Spülen Sie mit etwas Ethanol durch! Wenn Sie damit nicht zu lange zögern, kann die Spritze danach noch viele Male benutzt werden.
- Verwenden Sie die gefüllten Spritzen auch gleich zum Zutropfen! Es wäre z.B. vollkommen unsinnig, den einen Milliliter Brom erst in einen Tropftrichter umzufüllen, um diesen dann zuzutropfen!



<sup>1</sup> Keine Angst: Die Kanüle ist biegsam! Beachten Sie dass der Anschlussstutzen für die Kanüle nicht mittig sondern seitlich versetzt ist. Wenn Sie die Spritze richtig drehen, sitzt der Stutzen oben und beim Herausdrücken wird tatsächlich als erstes die Luft aus der Spritze gedrückt.

Ausführung:

1. Umsetzung von Pyridin mit Brom und Bromwasserstoff:

In einem 100-ml-Spitzkölbchen werden zu 2 ml Pyridin vorsichtig 4 ml 48 %ige Bromwasserstoffsäure gegeben. Nach dem Abkühlen auf 0 °C (*Kontrollieren Sie die Innentemperatur!*) wird langsam unter Rühren (*Magnetrührer*) und Kühlung im Eis/Wasser-Bad Brom (1 ml; *Menge genau einhalten!*) hinzugegeben, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Unter Rühren wird mit Eisessig (2,7 ml) versetzt und abgesaugt. Es wird mit wenig Eisessig nachgewaschen und direkt aus Eisessig umkristallisiert.

Hinweis: Beachten Sie, dass reine Essigsäure bei 16,6 °C gefriert!

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

2. Bromierung von trans-Stilben:

In einem 50-ml-Kolben mit Rückflusskühler wird *trans*-Stilben (1 g) in Eisessig (20 ml) unter Erwärmen gelöst. Bei einer Heizbadtemperatur von 80 °C wird unter Rühren mit der voranstehend hergestellten Substanz (1,75 g) versetzt. Es wird unter fortwährendem Rühren 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum über Natriumhydroxid getrocknet, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist.

Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal. Fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm an! Wenn die Substanz nicht rein ist, kann aus Xylol umkristallisiert werden. Bestimmen Sie Schmelzpunkt und Ausbeute des Reinprodukts.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

- Geben Sie die Reaktionsgleichungen und für den 2. Versuchsteil auch den Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an! Verwenden Sie hierzu stereochemische Projektionsformeln und bezeichnen Sie das Produkt stereochemisch korrekt!
- Welchen Vorteil bietet die nach Teil 1 erhaltene Substanz als Bromierungsmittel?
- Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

- Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3! Ziehen Sie dazu die Literaturschmelzpunkte aller isomeren Bromadditionsprodukte heran!

Lit.:

*Teil 1:* Fieser & Fieser, *Reagents Org.Synth.*, J.Wiley (1967) 1, S.967

*Teil 2:* L.F.Fieser, K.L.Williamson „*Organic Experiments (Fourth Edition)*“, D. C. Heath And Co. 1979, S. 246