

## 4-6 Additions/Eliminierungsreaktionen an Styrol

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden

Geräte: Standardgeräte, großer Magnetrührkern

Chemikalien:

*Teil 1:* Styrol (24 ml), Brom (10 ml), Hexan (100 ml), 90 %-iges Ethanol

*Teil 2:* Kaliumhydroxid (24 g), Methanol (24 ml), Diethylether (ca. 100 ml), Natriumsulfat,

Warnhinweise:

*Brom* ist ein sehr starkes Ätz- und Atemgift und darf daher nur unter dem Abzug gehandhabt werden. Brom ist äußerst schwer. Eine volle 1-l-Bromflasche wiegt ca. 4 kg! Das allgemeine Verbot, Chemikalienflaschen am Verschluss zu tragen, gilt daher ganz besonders für Bromflaschen. Machen Sie die Flasche nicht gleich auf, sondern probieren Sie vor der Entnahme, wie Sie diese beim Ausgießen am besten anfassen können, so dass Ihnen dabei nichts über die Handschuhe oder das Flaschenetikett läuft und Sie die Flasche dennoch ruhig und sicher halten können! Brom lässt sich wegen seines hohen Gewichtes und seines hohen Dampfdruckes kaum pipettieren. Auch die Abmessung mittels einer Spritze ist bei der hier benötigten Menge eher mühsam. Es wird daher am besten im Messzylinder abgemessen.

Sichern Sie den Messzylinder durch Einspannen in eine Stativklammer, damit er beim Einfüllen nicht umkippen kann! Dadurch haben Sie außerdem den Vorteil, dass Sie beim Ausgießen den Flaschenhals der Bromflasche auf den Trichter, den Sie natürlich noch in den Messzylinder stecken müssen, aufsetzen können. Dieser Umstand trägt ganz entscheidend dazu bei, dass Sie eine schwere Flasche beim Gießen ruhig halten können. Außerdem wird der beim Absetzen der Flasche meist außen herunterlaufende „letzte Tropfen“ so vom Trichterrand aufgefangen. Halten Sie den Messzylinder beim Gießen niemals mit der Hand fest! Sie können sich sonst das Brom versehentlich über die Finger gießen!

Wenden Sie sich an Ihren Assistenten, wenn Sie unsicher sind, wie Sie mit dem Brom umgehen sollen.

Zur Entsorgung werden flüssige Bromreste mit einem Reduktionsmittel (z.B. Natriumdisulfatlösung<sup>1</sup>) bis zur völligen Entfärbung versetzt und darauf ins Abwasser gegeben. In den verwendeten Gefäßen verbleiben häufig Bromdämpfe, die wegen Ihres hohen Gewichtes nur dann entweichen können, wenn Sie die Gefäße kurze Zeit mit der Öffnung vor dem Abzugschacht hinlegen.

*Styrol* ist gesundheitsschädlich und reizend. Kurzzeitige Expositionen sind relativ unproblematisch. Langzeitexpositionen können aber auch in geringen Mengen zu neurologischen Störungen führen. Durch den intensiven Geruch besteht eine gute Warnwirkung. Styrol ist hinsichtlich der krebserzeugenden Eigenschaften von der Senatskommission der DFG in die Gruppe 5 eingestuft worden. In diese Gruppe werden krebserzeugende genotoxische Stoffe eingestuft, deren Wirkungsstärke so gering ist, dass bei Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte nicht mit einem Risiko zu rechnen ist. In die gleiche Gruppe ist übrigens auch Ethanol eingestuft. Die Einstufungen der Senatskommission beruhen auf wissenschaftlichen Erkenntnissen, sind aber

<sup>1</sup> Natriumhydrogensulfatlösung wird durch Auflösen von Natriumdisulfid hergestellt. Schreiben Sie sich die Formeln auf, um zu verstehen, was da passiert.

Empfehlungen und kein geltendes Recht. Insbesondere sind die Einstufungen nach den Gruppen 4 und 5 ein Spezifikum der DFG und entsprechen nicht der nur dreiteiligen EU-Einstufung.

Wie mit den *übrigen Chemikalien* umzugehen ist, sollte Ihnen überwiegend schon bekannt sein. Wenn nicht, so informieren Sie sich selbst!

Hinweis:

Sie haben es in beiden Versuchsteilen mit Mischungen zu tun, die erhebliche Mengen an Feststoff enthalten. Diese lassen sich nur mit einem großen, kräftigen Magnetrührkern durchrühren.

### Ausführung:

#### 1. Umsetzung von Styrol mit Brom:

In einem tarierten<sup>2</sup> 250-ml-Kolben wird eine Lösung von Styrol (24 ml) in Hexan (80 ml) im Eis/Wasser-Bad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird die Mischung aus einem aufgesetzten Tropftrichter tropfenweise mit einer Lösung von Brom (10 ml) in Hexan (20 ml) versetzt. Vermeiden Sie einen Bromüberschuss nach Abschluss der Umsetzung! Nach beendeter Zugabe wird noch 5 min gerührt und dann das Lösemittel entfernt. Da die sehr feststoffreiche Mischung im Rotationsverdampfer ziemlich stark spritzt, ist es besser, wenn Sie dazu den gebildeten Niederschlag erst einmal absaugen, dann die Mutterlauge am Rotationsverdampfer bis zur Trockne abdampfen und schließlich beide erhaltenen Feststoffe wieder vereinigen. Notieren Sie im Laborjournal die Rohausbeute und kristallisieren Sie aus 90%-igem Ethanol um.

**Obacht!** Das Produkt sublimiert beim Erwärmen merklich und darf daher nicht in der Trockenpistole oder im Vakuumtrockenschrank getrocknet werden sondern ausschließlich im Exsikkator! Die richtigen Chemiker gucken übrigens **vor solchen Aktionen** schon mal nach dem Literaturschmelzpunkt und würden dabei feststellen, dass das mit dem Aufheizen auch aus diesem Grund nicht so gut ist...

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz A.

Bewahren Sie eine kleine Probe der erhaltenen Substanz zur Abgabe bei Ihrem Assistenten auf und setzen Sie den gesamten Rest nach erfolgter Struktursicherung weiter um! Rechnen Sie dazu den nachfolgenden Reaktionsansatz entsprechend um!

#### 2. Umsetzung von Substanz A mit methanolischer Kalilauge:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird Kaliumhydroxid (24 g) in heißem Methanol (24 ml) gelöst. Unter kräftigem Rühren wird die siedende Reaktionslösung in kleinen Portionen mit Substanz A (24 g) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Wasser (100 ml) zugegeben. Die organische Schicht wird abgetrennt, die wässrige mit Ether ausgeschüttelt.

<sup>2</sup> „Tariieren“ bedeutet, dass Sie den leeren trockenen Kolben wiegen müssen. Wenn Sie dessen Gewicht kennen, können Sie hinterher, wenn Sie die Reaktionsmischung abdampfen, aus der Gewichtszunahme die Rohausbeute berechnen. Verwenden Sie zum Auswiegen beide Male die gleiche Waage!

Entsorgungshinweis:

Die wässrige Phase ist auch noch organisch belastet und wird deshalb zu den organischen Lösungsmittelabfällen gegeben.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. In einer evakuierbaren Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne wird zunächst der Ether bei Normaldruck abdestilliert (*überführen Sie die Reaktionsmischung sobald als möglich in ein kleines Kölbchen - mit wenig Ether nachspülen!*) und der Rückstand im Membranpumpenvakuum destilliert. Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll. Das Produkt (Substanz B) siedet ungefähr bei 60 °C/50 mbar<sup>3</sup>. Beginnen Sie die Destillation nicht, bevor Sie ein konstantes Vakuum erzeugt haben! Ist das Vakuum nicht konstant, ist die Destillation unbeherrschbar!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichungen und Mechanismen der durchzuführenden Reaktionen an! Skizzieren Sie für den ersten Versuchsteil alle mechanistisch möglichen Reaktionswege und schätzen Sie die Wahrscheinlichkeit ihres Ablaufs ab! Geben Sie an, ob Sie ein einheitliches Produkt erwarten!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Strukturen der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2! Prüfen Sie dazu als erstes in entsprechenden gängigen Handversuchen auf hydrolysierbares Halogen und auf ungesättigten Charakter! Protokollieren Sie die erhaltenen Ergebnisse! Geben Sie eine Erklärung für nicht erwartete Ergebnisse der Handversuche!

Lit.: Gattermann/Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, deGruyter

---

<sup>3</sup> Informieren Sie sich vor Beginn der Destillation über den genauen Siedepunkt! Verwenden Sie keine kleineren Drücke als angegeben! (*warum?*) Zur Druckregelung stehen Ihnen Pumpstände mit Vacuumcontroller zur Verfügung. Achten Sie darauf, eine drehzahlgeregelte Pumpe zu verwenden. Bei Pumpständen, die mit einem Magnetventil geregelt werden, gibt es größere Regelschwingungen.