

## 7-1 Bromierung von Mesityloxid

Reaktionstyp: Haloformreaktion

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Wasserdampfdestillation, Feststoffdestillation

Geräte: Standardgeräte, Wasserdampfkanne, Destillierbrücke

Chemikalien:

Mesityloxid (10 g), Brom (16 ml), Diethylether (200 ml), Natriumhydroxid (32 g), Natriumsulfat, Natriumdisulfit, Natriumchlorid, Salzsäure

Warnhinweise:

*Brom* ist ein sehr starkes Ätz- und Atemgift und darf daher nur unter dem Abzug gehandhabt werden. Kontaminierte Gefäße lässt man bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe im Abzug ablüften. Flüssige Bromreste werden mit einem Reduktionsmittel (z.B. Natriumhydrogensulfatlösung<sup>1</sup>) bis zur völligen Entfärbung versetzt und darauf ins Abwasser gegeben. 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.

Brom lässt sich wegen seines hohen Gewichtes und seines hohen Dampfdruckes kaum pipettieren und wird daher am besten im Messzylinder abgemessen. Überlegen Sie vor der Entnahme, wie Sie die Bromflasche am besten anfassen können, so dass Ihnen dabei nichts über die Handschuhe oder das Flaschenetikett läuft und Sie die Flasche dennoch sicher handhaben können. Ist Ihnen die Flasche zu schwer, füllen Sie zuerst die ungefähr benötigte Menge in ein sauberes Becherglas ab, aus dem Sie dann sicher die erforderliche Brommenge entnehmen können. Den restlichen Inhalt des Becherglases dürfen Sie ausnahmsweise in die Vorratsflasche zurückschütten. Spannen Sie den Messzylinder mit einer Stativklammer ein, damit er beim Abfüllen nicht umkippen kann. Mit der Hand dürfen Sie ihn nämlich beim Abfüllen nicht festhalten!

Das zuerst erhaltene *Produkt* ist haut- und augenreizend und entwickelt giftige Dämpfe (Bei Kontaminationen sofort mit Wasser und Seife abwaschen.). Das zweite ist hautreizend.

### Ausführung:

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wird zu Natronlauge (16-proz., 200 ml; *selbst ansetzen*) unter kräftigem Rühren und Kühlen Brom (16 ml) so zugegeben, dass die Temperatur unter 10 °C bleibt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und Mesityloxid (10 g) so zutropft, dass die Temperatur nicht über 10 °C ansteigt. (*Was beobachten Sie?*) Nach beendeter Zugabe lässt man die Mischung unter sorgfältiger Temperaturkontrolle auf Raumtemperatur erwärmen. (Obacht! Das Kältebad am besten allmählich absenken und bereithalten, da die Mischung eine beträchtliche Nachwärme entwickeln kann.)

Anschließend wird das Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Beheizen Sie während der Destillation den Reaktionskolben derart, dass das Volumen der zurückbleibenden Mischung am Ende der Destillation nicht mehr als etwa 250 ml beträgt. Die Destillation ist beendet, wenn nur noch reines Wasser überdestilliert. Wechseln Sie zur Prüfung den Vorlagekolben. Im eintropfenden Destillat dürfen keine Öltröpfchen mehr zu erkennen sein. Die org. Phase wird im Scheidetrichter

<sup>1</sup> Um eine Natriumhydrogensulfatlösung herzustellen, müssen Sie Natriumdisulfit in Wasser auflösen. Schreiben Sie sich die Formeln auf und überlegen Sie, was beim Auflösen des Disulfits passiert.

abgetrennt und mit wenig Natriumsulfat getrocknet. Die erhaltene Substanz A ist zersetzlich. Bestimmen Sie deshalb unverzüglich Ausbeute und Brechungsindex und sorgen Sie für eine rasche Struktursicherung. Bewahren Sie die Substanz im Kühlschrank auf!

### Aufarbeitung des Rückstandes

Der Destillationsrückstand wird zur Umsetzung ev. vorhandener Bromreste spatelspitzenweise unter Rühren mit Natriumdisulfit versetzt.

*Geben Sie so lange Disulfit hinzu, bis sich die Farbe nicht mehr ändert. Meist ist die Mischung auch ohne Gegenwart von elementarem Brom braun gefärbt, weshalb es für Sie nicht einfach ist, die Gegenwart von elementarem Brom auszuschließen. Vermeiden Sie größere Überschüsse des Reduktionsmittels, weil Ihnen sonst beim nachfolgenden Ansäuern der Mischung erhebliche Mengen Schwefeldioxid ausgasen können! Überschüssiges Brom kann andererseits in größeren Konzentrationen den zum Ausschütteln verwendeten Ether angreifen. Im ungünstigen Fall könnte dies zur Peroxidbildung führen!*

Unter dem Abzug wird dann vorsichtig mit Salzsäure angesäuert (*Welchen pH-Wert müssen Sie dabei mindestens unterschreiten?*)<sup>2</sup>. In der Mischung werden etwa 6 g Natriumchlorid (*Technisches Salz aus dem Eisraum*) pro 100 ml Lösung gelöst. (*Wozu dient die Salzzugabe?*)<sup>3</sup> Dann wird vier Mal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen werden zur Trocknung mit Natriumsulfat versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht oder ausgiebigem Verrühren wird vom Trockenmittel durch ein Faltenfilter abfiltriert und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird im Membranpumpenvakuum destilliert.

*Verwenden Sie einen Kugelrohrföfen! Lassen Sie sich in die Bedienung des Gerätes einweisen! Vorsicht: Die Glaskolben des Kugelrohrföfens sind sehr teuer. Informieren Sie sich vor Beginn der Destillation über die Siededaten Ihres Produktes! Das Produkt ist geruchsbelästigend!*

Bestimmen Sie Druck/Siedetemperatur<sup>4</sup>, Ausbeute und Schmelzpunkt des Produkts.

<sup>2</sup> Vorsicht! Das zu isolierende Produkt ist in der sauren Lösung wasserdampfflüchtig! Sie können bei einem zu großen Volumen die wässrige Lösung jetzt also nicht mehr einengen!

<sup>3</sup> In englischen Versuchsvorschriften wird dafür das Wort „Brine“ verwendet.

<sup>4</sup> Sie können die Siedetemperatur hier nur näherungsweise angeben, denn was Sie an der Temperaturanzeige des Kugelrohrföfens ablesen ist die Temperatur des Heizmantels. Die Temperatur im Kölbchen ist auf jeden Fall niedriger. Überlegen Sie selbst, warum das so sein muss.

**Fragen vor Ausführung des Versuchs:**

1. Geben Sie die Reaktionsgleichungen und Mechanismen an! Bezeichnen Sie die Produkte korrekt! Welchen Namen hat die Reaktion?
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

**Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:**

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2! Prüfen Sie die erhaltenen Substanzen dabei zuerst in Handversuchen auf hydrolysierbares Halogen sowie ungesättigten Charakter (*Organikum*)!