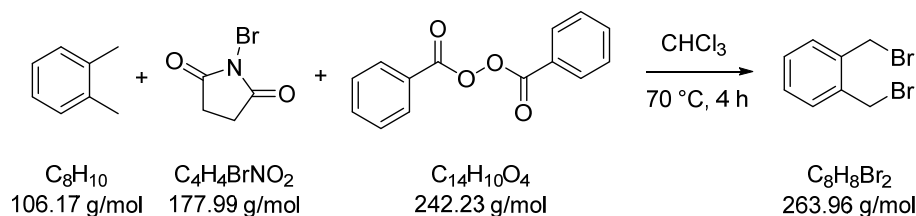


Musterprotokoll

Vorname Name

09.09.2021

1.2.3. Synthese von 1,2-Bis(Brommethyl)benzol



Schema 1: Synthese von 1,2-Bis(Brommethyl)benzol.

1. Literatur

[1] B. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308-10309.

[2] <https://www.stabsstelleau.zv.uni-wuerzburg.de/gefahrstoffe/>, aufgerufen am 08.09.2021.

2. Ansatzgröße

<i>o</i> -Xylol	4.31 mL (3.75 g, $d = 0.87$ g/mL, 21.8 mmol, 1.0 Äq.)
<i>N</i> -Bromsuccinimid	8.00 g (44.3 mmol, 2.0 Äq.)
Dibenzoylperoxid	120 mg (0.480 mmol, 0.030 Äq.)
Chloroform	100 mL

3. Durchführung

Es wurden *N*-Bromsuccinimid (8.00 g, 44.3 mmol, 2.0 Äq.) und *o*-Xylol (4.31 mL, 21.8 mmol, 1.0 Äq.) in CHCl_3 (100 mL) vorgelegt. Anschließend wurden über Kieselgel getrocknetes Dibenzoylperoxid (120 mg, 0.480 mmol, 0.030 Äq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 70 °C für vier Stunden erhitzt. Der Reaktionsumsatz wurde dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, PE) verfolgt.

Nach vollständiger Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch mit ges.

Hinweise zur Erstellung des Protokolls

Datum und Name des Studenten angeben.

Versuchsnummer und Titel (z.B. Synthese von 1,2-Bis(Brommethyl)benzol)

Reaktionsgleichung mit Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionsdauer etc.)

Summenformel

Molmasse (zwei Nachkommastellen)

Schema benennen!

Literaturangabe:

Quelle für Reaktionsvorschrift und Literaturspektren angeben; am besten nummerieren!

Link zu Fragen der Arbeitssicherheit:

<http://www.stabsstelleau.zv.uni-wuerzburg.de/gefahrstoffe/>

Ansatzgröße:

IUPAC-Name oder bekannten, eindeutigen Trivialnamen angeben!

Alle Reagenzien und Lösungsmittel angeben. Die Größe, die tatsächlich abgemessen wurde (mL oder g) kommt nach vorne. Bei Flüssigkeiten außerdem Dichte angeben. Zusätzlich Molmengen und Äquivalente (außer bei Lösungsmitteln) angeben. Vor Einheiten: geschützte Leerzeichen (STRG+SHIFT+Leerzeichen).

Messgrößen normalerweise mit **3 signifikanten Stellen** angeben;

Ausnahme: Lösungsmittelmengen werden **gerundet** (Abmessgenauigkeit beachten! Es macht keinen Sinn 99.2 mL Chloroform zu schreiben, wenn ein Messzylinder verwendet wurde, der nur eine 1-mL-Skala hat).

Bei Reagenzien, die nur zur Aufarbeitung der Reaktionsmischung benötigt werden, sowie bei Trockenmittel reichen gerundete Angaben.

Das Protokoll wird durchgängig im Imperfekt abgefasst. Kurze Sätze, keine Romane. Keine Ich-Form.



- Verwendete Reagenzien hinter dem Namen in Klammern Ansatzgröße angeben bei Feststoffen; (.. g,.. mmol, .. Äq.)
bei Flüssigkeiten: (.. mL,.. mmol, .. Äq.)
bei Lösungsmittel (.. mL) (i. d. Regel auf 5 mL gerundet), falls getrocknet kurz Methode der Trocknung angeben, z.B. ... trockenes Ethanol (25 mL, absolutiert über Natrium mit Phthalsäurediethylester)

Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit dest. H₂O (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei verminderten Druck entfernt. Der hellgelbe ölige Rückstand wurde über Nacht bei 0 °C gekühlt. Das auskristallisierte Rohprodukt wurde abgesaugt und mit Aceton (ca. 25 mL) gewaschen. Das farblose Rohprodukt (18.0 g) wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und mit Aceton (10 mL) gewaschen. Das Produkt 2,3-Bis(brommethyl)benzol wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.33 g (16.4 mmol, 75 %), (Lit.: 65 %).^[1]

4. Gefahrenpotenzial

Tabelle 1: H- und P-Sätze der verwendeten Stoffe.^[2]

Verwendete Stoffe	Gefahrensymbole	Nummern der H- und P-Sätze
<i>o</i> -Xylol		H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar. H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen. H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt. H315 Verursacht Hautreizungen. P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
Chloroform		H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H315 Verursacht Hautreizungen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H331 Giftig bei Einatmen. H351 Kann vermutlich Krebs verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit

- im Fließtext Zahlen bis zwölf und Stunden/Minuten ausschreiben
- kurze Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte (ggfs. mit Angabe der verwendeten Geräte bei besonderen Apparaturen wie Wasserabscheider etc.)
- Reaktionsdauer und relevante Beobachtungen angeben
- keine Mutmaßungen, keine Mechanismen
- Aufarbeitungsschritte so knapp wie möglich, keine Beschreibung von Umkristallisationsapparaturen etc.
Beim Waschen/Ausschütteln angeben, wie oft ausgeschüttelt/gewaschen wurde und welche Mengen an Lösungsmittel dabei eingesetzt wurden.
Bei der Umkristallisation Menge an Rohprodukt (getrocknet?) und Menge an Lösungsmittel (vorher destilliert?) angeben
Bei der fraktionierenden Destillation: Siede-/Destillationsprotokoll erstellen und Brechungsindices der einzelnen Fraktionen angeben.
ggf. Brechungsindices auf 20 °C korrigieren (Faustformel: + 1 °C ~ - 0.0005)
- möglichst auf umgangssprachliche Formulierungen wie „abrotiert“ etc. verzichten

Ausbeute mit Gramm, Mol und Prozentangabe sowie Ausbeute der zugrundeliegenden Literaturstelle und **Farbe und Aggregationszustand des Produkts** angeben. Die eigene Ausbeute wird in % (gerundet) der theoretischen Ausbeute angegeben!

Die Daten zum Gefahrenpotential und zur Entsorgung dürfen auch vom Formblatt, das Sie vor jedem Versuch ausfüllen müssen, kopiert werden.

Alle Edukte, Reagenzien, bei der Isolierung verwendete Lösungsmittel und Trockenmittel **und natürlich auch das Produkt** angeben.




Gefahrensymbole und Signalwort:

Entweder Piktogramme einkleben/abzeichnen (siehe links)

oder

GHS-CODE (**mit Bedeutung**) angeben, also z.B. GHS09 (Umweltschädlich)

H- und P-Sätze sind nur dann mit Nummern ausreichend, wenn direkt nach der Tabelle am betreffenden H- und P-Sätze mit Bedeutung aufgelistet sind.

		beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
Dibenzoylperoxid (DBPO)		H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen. P220 Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten. P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P305+351+338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
N-Bromsuccinimid (NBS)		H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und Augenschäden. P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P305+351+338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
1,2-Bis(brommethyl)-xylol		H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und Augenschäden. P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung /

Handelt es sich beim Produkt um eine bislang unbekannte Substanz, oder existieren noch keine Daten bzgl. der Gefahren, die vom Produkt ausgehen, so ist das Gefahrensymbol „Ungeprüfter Forschungsstoff“ zu verwenden.



		Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
--	--	--

5. Entsorgung

- Cyclohexan und *o*-Xylol wurden, sofern nicht mit der Reaktionsmischung verunreinigt, in den Behälter für halogenfreie Lösungsmittel gegeben.
- Alle organischen Substanzen, die aus der Reaktionsmischung hervorgehen, wurden im halogenhaltigen Abfall entsorgt.
- Reste an *N*-Bromsuccinimid wurden mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg. versetzt und in den organisch halogenhaltigen Abfall entsorgt.

Alle Edukte, Produkte, Lösungsmittel, Extraktions-/Waschphasen und Mutterlaugen aufführen. Gleiche Entsorgungen können zusammengefasst werden.

Nicht vergessen, dass hochreaktive oder besonders gefährliche Verbindungen wie Br₂, KMnO₄ oder NaOCl zunächst unschädlich gemacht werden müssen!

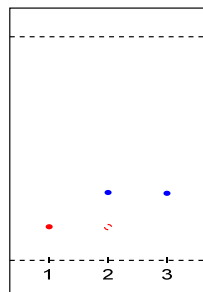
6. Charakterisierung

i. Schmelzpunkt

Schmp.: 88 °C (Cyclohexan), Lit.: 88-90 °C (Petrolether).^[2]

Bei Flüssigkeiten: Siedepunkt (bei Vakuumdestillation mit Druckangabe) und Brechungsindex, jeweils mit Literaturwert angeben. Bei mehreren Fraktionen tabellarisch angeben. Bei Feststoffen: Schmelzpunkt und in Klammern Lösungsmittel aus dem umkristallisiert wurde angeben.

ii. Dünnschichtchromatographie



R_f-Wert

- 1: Edukt (*o*-Xylol) R_f = 0.15
 2: Reaktionsmischung nach 2 h
 3: Produkt R_f = 0.30

Laufmittel: Petrolether
 Sichtbar unter UV (254 nm)

Bei Dünnschichtchromatogrammen (DC's): Laufmittel, Färbereagenz (z.B. Iod-Kammer) und R_f-Werte angeben; DC's abzeichnen und Originale auf gesondertem Papier aufkleben und in Folie oder abgeklebt abgeben!

R_f-Werte mit 2 signifikanten Stellen angeben!

iii. IR-Spektroskopie

FT-IR: $\tilde{\nu} = 3027$ (w, arom. C=C-H-Valenzschwingung), 2975 (w, arom. C=C-H-Valenzschwingung), 1492 (s, arom. C=C-Valenzschwingung), 1454 (s, arom. C=C-Valenzschwingung) cm⁻¹.

IR-Spektrum: Gemessenes IR- und Literaturspektrum werden in das Protokoll angehängt; im gemessenen IR werden die wichtigsten Banden nummeriert oder eingezeichnet, relative Intensitäten angeben (s = strong, m = mittel, w = weak), und wenn möglich den Schwingungen zugeordnet.

(Quelle: SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 08.09.21)

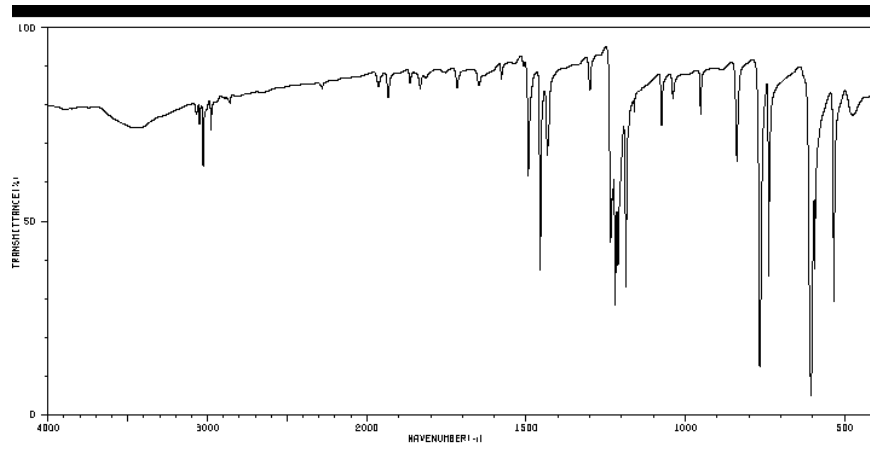


Abb. 2: Literatur IR-Spektrum von 1,2-Bis(brommethyl)benzol.^[3]

iv. NMR-Spektroskopie

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.38-7.36 (m, 2H, Ar), 7.33-7.30 (m, 2H, Ar), 4.67 (s, 4H, CH₂Br) ppm.

Sofern NMR-Spektren gemessen wurden, gehören diese ebenfalls in das Protokoll. Es muss das Lösungsmittel (z.B. CDCl₃) und die Signale (bei Aufspaltung gemittelte ppm-Werte, bei Multipletts Signalbereiche) angegeben werden. In Klammern beschreibt man die Multiplizität des Signals (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multipllett), die Anzahl der Protonen und, wenn möglich, die Zuordnung der Signale.

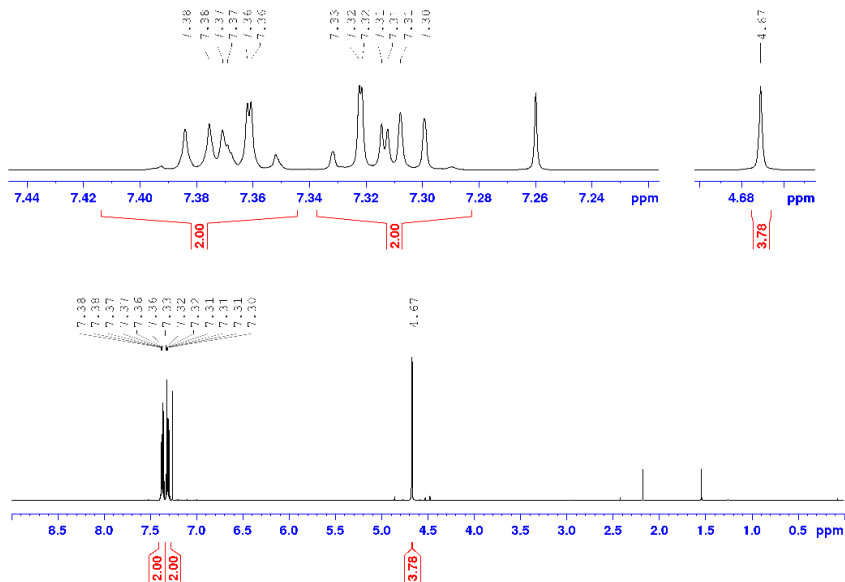


Abb. 3: Literatur-¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von 1,2-Bis(Brommethyl)-benzol.^[4]

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[3,4]

Schlussatz

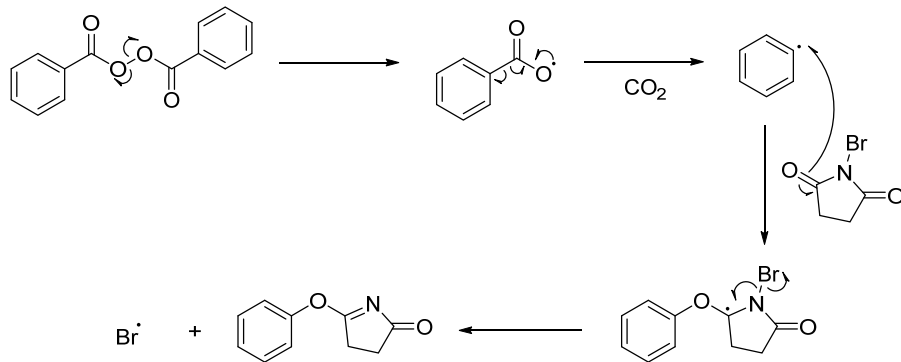
7. Mechanismus

Der radikalische Kettenmechanismus der Wohl-Ziegler-Bromierung beginnt mit der *in-situ*-Bildung von Bromradikalen. Der Radikalstarter DBPO bildet in der Siedehitze unter Abspaltung von CO₂ Phenylradikale, die wiederum mit NBS zur Freisetzung von Bromradikalen reagieren (Schema 1).

Alle einzelnen Reaktionsschritte kurz mit ganzen Sätzen erklären.
Elektronenpaarverschiebungen mit Pfeilen kennzeichnen.

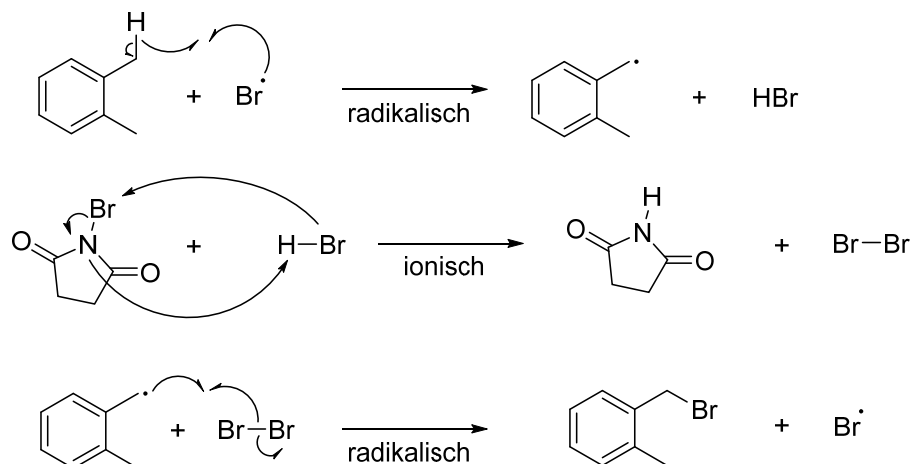
Angaben, nach welchem Mechanismus die Reaktion oder einzelne Schritte ablaufen;
z.B. S_N1, E2, ...

Falls es sich um eine **Namensreaktion** handelt, muss der Name angegeben werden.



Schema 2: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Bromradikalen aus NBS mit DBPO als Radikalstarter.

Nach erfolgtem Radikalstart setzt sich die radikalische Kettenreaktion der Wohl-Ziegler-Bromierung fort. Das Bromradikal reagiert zunächst mit der benzyllischen CH₃-Gruppe von *o*-Xylol unter Abspaltung von einem Wasserstoffatom zu Bromwasserstoff und einem *o*-Xylolradikal. Bromwasserstoff reagiert mit NBS zu Succinimid unter Bildung von elementarem Brom, welches wiederum mit *o*-Xylolradikalen zu 1-Brommethyl-*o*-xylol unter Freisetzung von Bromradikalen reagiert. Dieser Kettenmechanismus setzt sich bis zur Bildung von 1,2-Bis(Brommethyl)benzol fort (Schema 2).



Schema 3: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von 1-Brom-methyl-*o*-xylol aus NBS und *o*-Xylol.

8. Fehlerdiskussion

1,2-Bis(Brommethyl)benzol konnte mit einer Ausbeute von 75 % synthetisiert werden und liegt damit über der in der Literatur beschriebenen Ausbeute von 65 %.^[1] In der Literatur wird Tetrachlormethan verwendet, welches hier durch das weitaus weniger toxische Chloroform ersetzt worden ist. Der Versuch konnte ohne große Probleme und mit einer sehr guten Ausbeute erfolgreich durchgeführt werden.

Falls der Versuch nicht wie angegeben funktioniert hat, z.B. nur geringe Ausbeute usw., müssen Sie dies hier erläutern und mögliche Ursachen dafür suchen. Ebenso sollen hier Verbesserungsvorschläge zur praktischen Versuchsdurchführung oder bei missverständlichen Formulierungen gemacht werden.