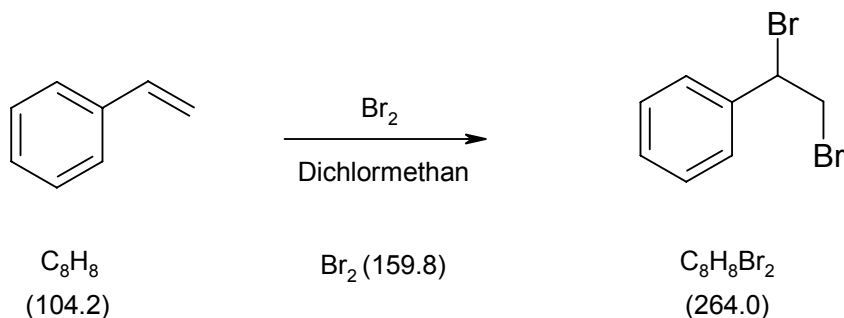


6015 Bromaddition an Styrol zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Addition an Alkene, Stereoselektive Addition, Bromierung
Alken, Bromalkan

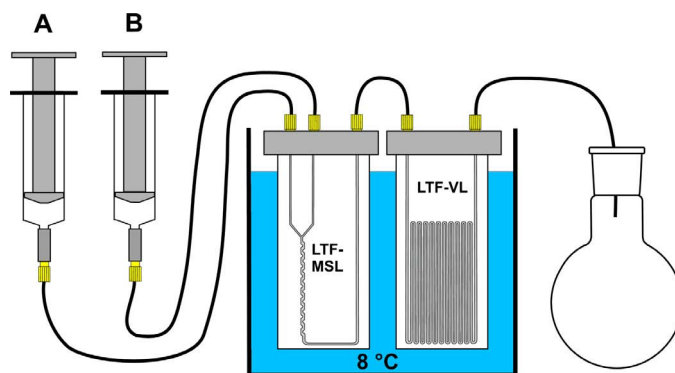
Arbeitsmethoden

Mikroreaktor, Umkristallisieren, Abfiltrieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 30 mmol)

Geräte

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler (LTF-MSL und LTF-VL), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 20 mL-Kunststoffspritzen, 2 Messkolben 25 mL, 250 mL Erlenmeyerkolben, 100 mL Rundkolben, Rotationsverdampfer, Rückflusskühler, Exsikkator



Chemikalien

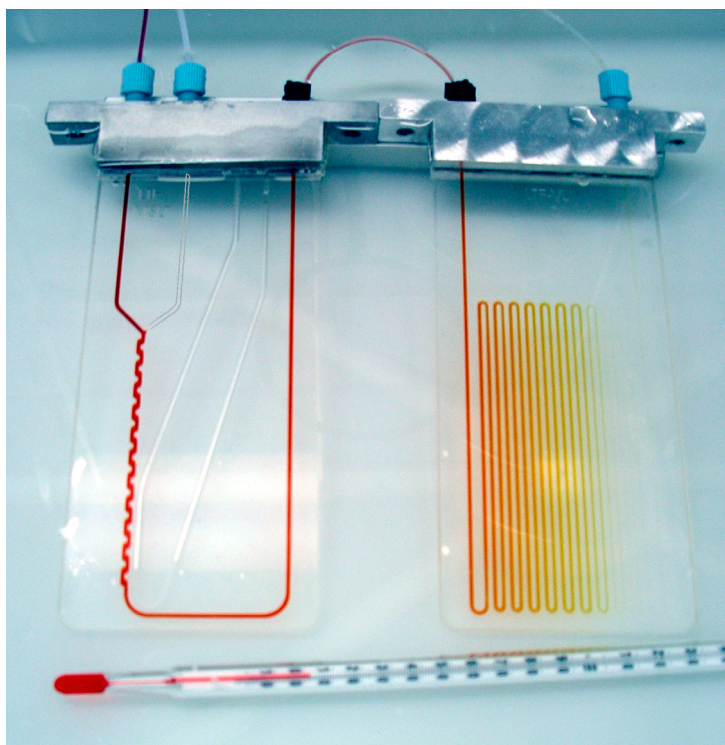
Styrol (Sdp. 145 °C), frisch destilliert, 2 M Lösung in Dichlormethan	20 mL (40.0 mmol)
Brom (Sdp. 58 °C), 2 M Lösung in Dichlormethan	20 mL (40.0 mmol)
Dichlormethan (Sdp. 40 °C)	40 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	15 mL
Natriumdisulfit-Lösung (ca. 1 M)	20 mL
Kieselgel (Trockenmittel)	ca. 30 g

Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Mischer und Verweiler werden in einem Wasserbad auf 8 °C temperiert. Zwei Spritzen mit je etwa 10 mL Dichlormethan werden in die Spritzenpumpen eingelegt und der Reaktor auf beiden gespült. Die Flussrate wird bei beiden Pumpen auf 0.75 mL/min eingestellt, die Lösungsmittelmischung in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die Pumpen werden angehalten, die Spritzen mit dem Lösungsmittel werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (20 mL 2 M Styrollösung und 20 mL 2 M Bromlösung) und die Pumpen wieder gestartet.

Nach etwa 5 Minuten hat der Reaktor das Gleichgewicht erreicht. Jetzt wird die Produktmischung in einem tarierten 100 mL Rundkolben 20 min gesammelt (das entspricht bei der gegebenen Flussrate 30 mL Gesamtvolumen mit einem theoretischen Gehalt von 30 mmol Produkt). Die Reaktionsmischung sollte nach etwa 2/3 der Verweilstrecke entfärbt sein. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Pumpen gestoppt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit jeweils 10 mL Dichlormethan gespült.



Aufarbeitung

Das Lösungsmittel der aufgefangenen Produktlösung wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der schwach gelbliche, feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: 7.90 g.

Das Rohprodukt wird aus etwa 15 mL Ethanol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 7.10 g (26.9 mmol, 89%) farblose Kristalle; Schmp. 70-72 °C.

Abfallbehandlung

Reste der Bromlösung werden mit wässriger Natriumdisulfitlösung vernichtet, alle mit Brom verunreinigten Geräte mit Natriumsulfitlösung gespült.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Wässrige Spüllösungen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Abdestilliertes Lösungsmittel, Reste der Styrollösung, Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

2.5 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Optimierungsmöglichkeiten

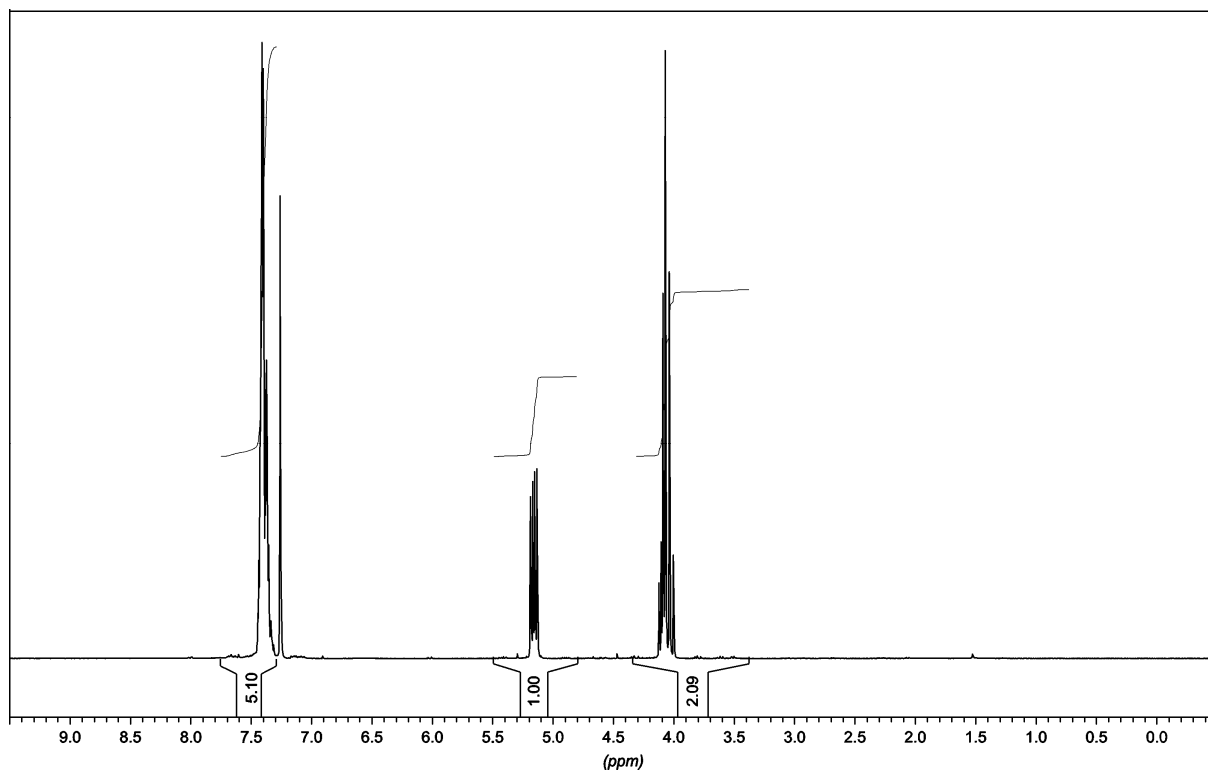
Die Reaktion läuft unter den angegebenen Bedingungen praktisch vollständig und ohne nennenswerte Nebenprodukte ab. Verringerung der Temperatur ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) führt zu einer langsameren Reaktion: die Flussrate muss vermindert werden, der Massendurchsatz (Produktivität) nimmt ab.

Eine höhere Produktivität kann durch eine höhere Flussrate oder konzentriertere Eduktlösungen erreicht werden. In beiden Fällen muss die Verweilstrecke verlängert werden (z.B. durch einen zweiten Verweiler oder einen längeren PTFE-Schlauch am Ausgang des Verweilers) oder die Reaktionstemperatur erhöht werden ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bei Reaktionstemperaturen über $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ muss die Reaktion unter leicht erhöhtem Druck durchgeführt werden, um die Blasenbildung durch ausgasendes Brom oder Dichlormethan zu verhindern. Das kann einfach durch ein Druckhalteventil am Ende des Auslaufschlauchs erreicht werden. Druckhalteventile (flow-through back-pressure regulator, Regelbereich $0.2 - 5\text{ bar}$) sind im HPLC-Zubehör erhältlich.

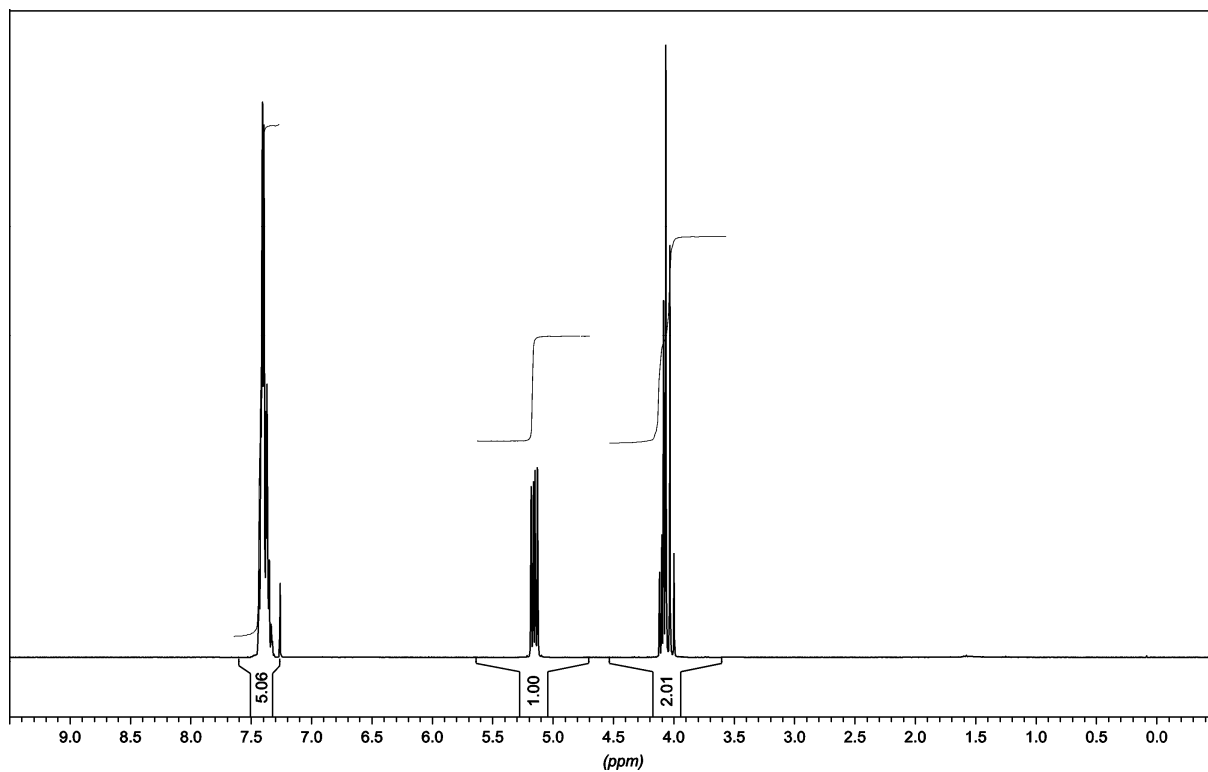
Bei zu hohen Temperaturen nimmt die Bildung von Nebenprodukten (aromatische Bromierung, Eliminierung) zu.

Analytik

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl_3)

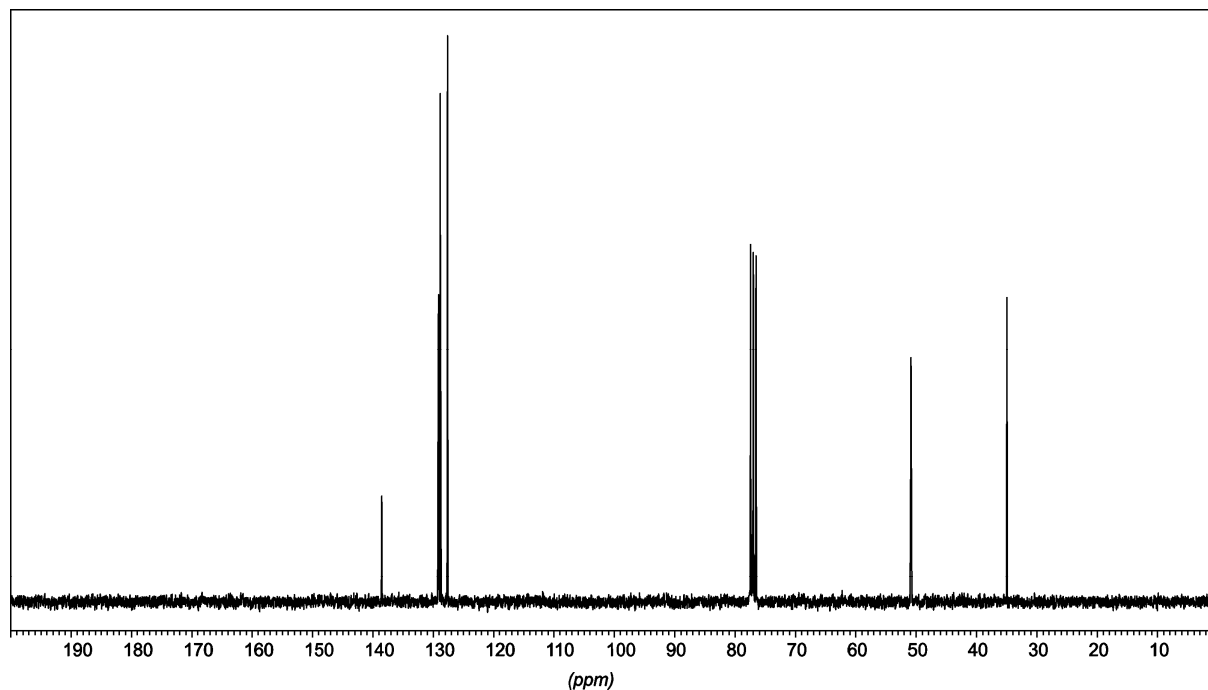


^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
4.02, 4.08	<u>ABX</u>	2	CH ₂ Br
5.14	<u>ABX</u>	1	CHBr
7.30–7.44	m	5	Ar-H

¹³C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl₃)



δ (ppm)	Zuordnung
35.06	CH ₂ Br
50.91	CHBr
127.69	C-3, C-5
128.90	C-2, C-6
129.22	C-4
138.64	C-1
76.5–77.5	Lsgm.

