

## 2.5A

### Herstellung von *meso*-Dibromdibenzyl und Tolan

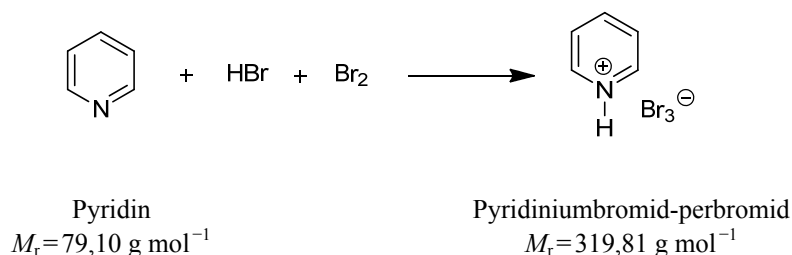
#### Chemikalien

4,03 g (25 mmol) Brom	R: 26, 35 S: 7, 9, 26, 45	<i>Kp</i> = 58-59 °C
2,37 g (30 mmol) Pyridin	R: 11, 20, 21, 22 S: 26, 36, 37	<i>Kp</i> = 115 °C
10,54 g Bromwasserstoffsäure (48 %)	R: 34, 37 S: 7, 9, 26, 45	
2 g (11,1 mmol) <i>trans</i> -Stilben	R: 22, 37, 38 S: 22, 36, 39	<i>Fp</i> = 124-126 °C
8 mL Triethylenglycol	R: – S: –	<i>Kp</i> = 287 °C
Essigsäure	R: 10, 35 S: 2, 23, 26	
Methanol	R: 11, 23, 25 S: 7, 16, 24, 45	<i>Kp</i> = 64-65 °C
Ethanol	R: 11 S: 7, 16	<i>Kp</i> = 78 °C
Kaliumhydroxid	R: 34 S: 2, 26, 27, 37, 39	

R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 21:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
R 22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23:	Giftig beim Einatmen
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 26:	Sehr giftig beim Einatmen
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 35:	Verursacht schwere Verätzungen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
S 2:	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 23:	Dampf nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 27:	Beschmutzte, getränkte Kleider sofort ausziehen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

## Herstellung von Pyridiniumbromid-perbromid

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

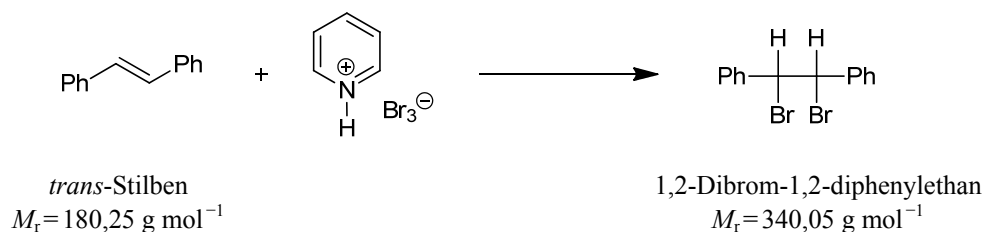
In einem im Eisbad gekühlten 100 mL Kolben wurden unter starkem Rühren zu 2,37 g Pyridin in 10,54 g 68%ige Bromwasserstoffsäure 4,03 g Brom getropft. Das ausfallende feste orange-rote Produkt wurde abfiltriert und aus etwas Essigsäure umkristallisiert. Nach erneutem Abfiltrieren wurde im Vakuum getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an Brom:	4,03 g (25 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	8,00 g
Literaturausbeute:	5,10 g (64% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	4,95 g (15,5 mmol; 61,9% der Theorie, 97,1% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	130-134 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	130-131 °C

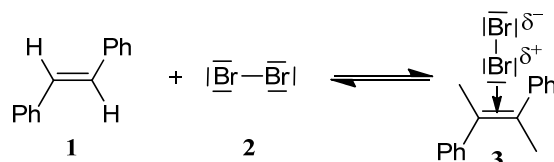
## Herstellung von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan

Reaktionsgleichung:

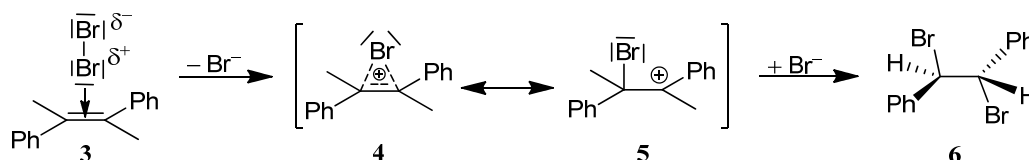


Reaktionsmechanismus:

Die elektrophile Addition von Brom an eine Doppelbindung verläuft stereospezifisch *trans*. Bei der Annäherung des Brommoleküls 2 an die Doppelbindung 1 kommt es zuerst, aufgrund der Basizität der Doppelbindung, zu einer Polarisierung des Brommoleküls und es bildet sich reversibel ein *charge-transfer*-Komplex 3, ein so genannter  $\pi$ -Komplex, aus.



Dieser Komplex geht in einen  $\sigma$ -Komplex 4, dem Bromonium-Ion, über, welcher im Gleichgewicht mit einem Carbenium-Ion 5 steht. Durch Rückseitenangriff eines Broman-Ions entsteht das *meso*-Produkt 6.



Durchführung:

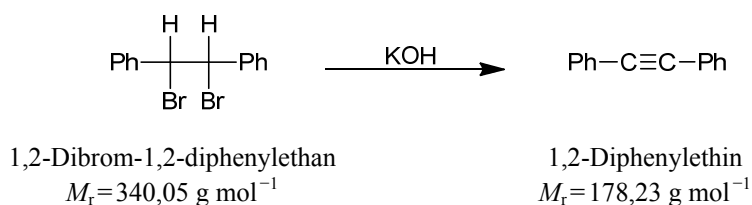
In einem 100 mL Kolben wurden 2 g *trans*-Stilben in der Hitze in 40 mL Essigsäure gelöst, anschließend wurden 4 g Pyridiniumbromid-perbromid zugegeben, das sich sichtlich sofort etwas entfärbte. Der sich bildende weiße Niederschlag wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

Auswertung:

Einwaage an <i>trans</i> -Stilben:	2,00 g (11,1 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	3,78 g
Literaturausbeute:	3,10 g (82% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	3,04 g (8,9 mmol; 80,4% der Theorie, 98,1% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt:	235-237 °C

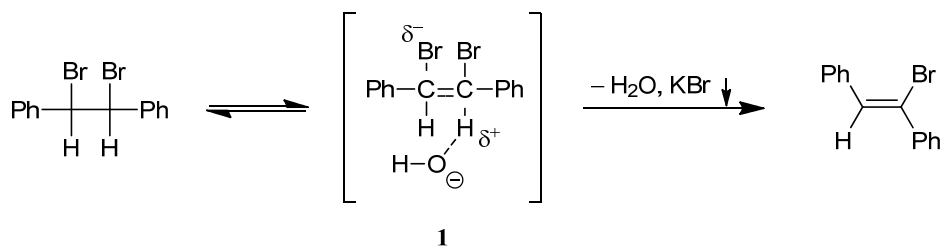
### Herstellung von 1,2-Diphenylethin

Reaktionsgleichung:

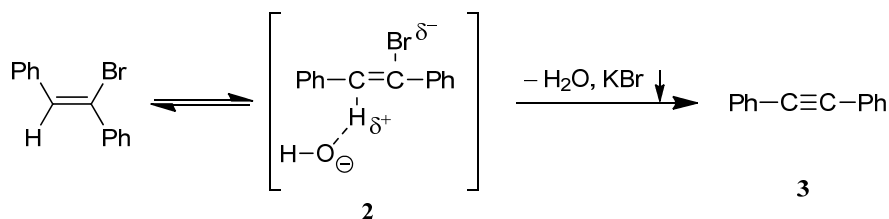


Reaktionsmechanismus:

Zur Bildung des Ethins wird gemäß E2 eine doppelte *trans*-Dehydrobromierung durchgeführt. Da u. a. mit einer starken Base in hoher Konzentration und bei hoher Temperatur gearbeitet wird, ist eine  $\beta$ -Eliminierung begünstigt. Das Hydroxy-Ion nähert sich einem Wasserstoffatom; in etwa synchron wird die betreffende Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und die dazu  $\beta$ - und *trans*-ständige Kohlenstoff-Brom-Bindung geschwächt. Es liegt hierbei ein neutraler Übergangszustand **1** vor, bei dem Wasserstoff und Brom gleich schnell abgespalten werden. Triebkraft erhält die Reaktion zusätzlich, da zum einen wegen der Komplexbildung des Kalium-Ions durch Triethylenglycol sich Kaliumhydroxid gut löst und das Hydroxy-Ion nicht solvatisiert vorliegt, demgemäß eine ungeschwächte hohe Basizität besitzt, und Kaliumbromid zum anderen im Lösemittel Triethylenglycol schwerlöslich ist.



Nach der ersten Eliminierung erfolgt analog, diesmal mit dem Übergangszustand **2**, die zweite Eliminierung unter Ausbildung von 1,2-Diphenylethin **3**.



#### Durchführung:

In einem kleinen Kolben wurden 2 g 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan mit 700 mg Kaliumhydroxid, in 8 mL Triethylenglycol gelöst, auf etwa 160 °C erwärmt. Nach einiger Zeit konnte ausgefallenes Kaliumbromid bemerkt werden, anschließend wurde noch 5 min. weiter erhitzt. Das Produkt wurde mit etwa 40 mL Wasser ausgefällt, danach abgesaugt und mit Wasser gewaschen, zum Schluss in etwas Ethanol umkristallisiert.

#### Auswertung:

Einwaage an <i>meso</i> -Dibromdibenzyl:	2,00 g (5,88 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	1,05 g
Literaturausbeute:	596 mg (57% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	570 mg (3,2 mmol; 54,3% der Theorie, 95,6% der Theorie)
Literaturschmelzpunkt [2]:	60-61 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	59-60 °C

#### Literatur

- [1] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1967**, 967-970.
- [2] L. F. Fieser, *J. Chem. Ed.* **1954**, *31*(6), 291-297.