

**Ein organisches Präparat
in acht Stufen**

Nach dem Schema auf S. 114 läßt sich 1-Brom-3-chlor-5-jod-benzol aus Benzol in acht Stufen gewinnen¹⁾.

Bei den präparativen Übungen, die Chemielaboranten-Lehrlinge ausführen, sind Nitrobenzol, Anilin und Acetanilid in den meisten Ausbildungsstätten Standard-Präparate. Aus diesem Grunde wird in der folgenden Arbeitsanleitung Acetanilid als Ausgangsmaterial benutzt.

Stufe 4: 4-Brom-acetanilid

6,7 g (0,05 Mol) Acetanilid werden in einem 250 ml-Kolben in 25 ml Eisessig gelöst, dazu wird langsam und unter Rühren eine Lösung von 8,1 g (= 2,6 ml = 0,0506 Mol) Brom in 5 ml Eisessig gegeben. Es wird etwa 3 Min. gerührt, dann werden langsam unter weiterem Rühren 200 ml Wasser zugegeben. Anschließend muß genügend konz. NaHSO₃-Lösung zugesetzt werden, um die Gelbfärbung zu entfernen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und so trocken wie möglich gesaugt. Ausbeute etwa 96%.

4-Brom-acetanilid kann aus Methanol umkristallisiert werden (3,3 ml/g, Verlust 10%). Es hat einen Schmelzpunkt von 168 bis 170 °C.

Stufe 5: 2-Chlor-4-brom-acetanilid

10,7 g (0,05 Mol) 4-Brom-acetanilid und 4,1 g (0,05 Mol) Natriumacetat werden in einem 250 ml-Kolben in 40 ml

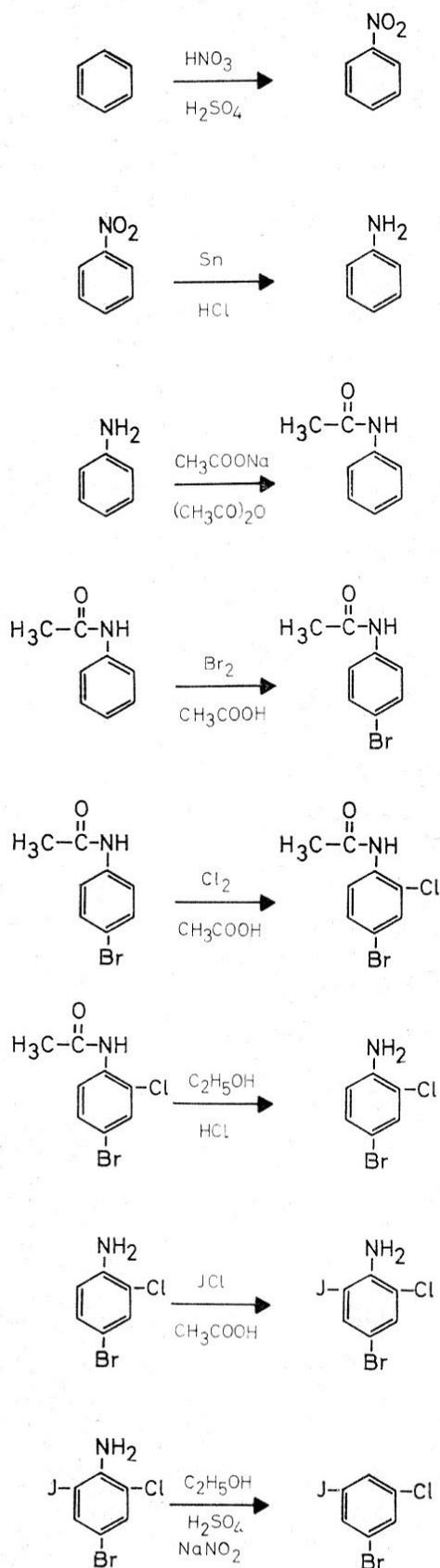
Eisessig suspendiert. Ist das Rohprodukt noch feucht, so hat das keinen Einfluß auf die Reaktion. Unter Rühren werden 0,055 Mol Chlor (= 3,9 g = 2,5 ml flüssiges Chlor) während einer Zeit von 20 Min. eingeleitet. Anschließend wird noch 3 Min. nachgerührt, dann werden langsam 160 ml kaltes Wasser zugegeben. Während der Wasserzugabe entsteht eine homogene Lösung, dann kristallisiert das Produkt aus. Zur Entfernung der Gelbfärbung wird genügend konz. NaHSO₃-Lösung zugegeben, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und trocken-gesaugt. Ausbeute etwa 95%.

2-Chlor-4-brom-acetanilid kann aus Methanol umkristallisiert werden (7 ml/g, Verlust 27%). Der Schmelzpunkt liegt bei 154 bis 156 °C.

Stufe 6: 2-Chlor-4-brom-anilin

12,4 g (0,05 Mol) 2-Chlor-4-brom-acetanilid werden in einem 250 ml-Kolben mit 20 ml 95%igem Äthanol und 13 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wird eine halbe Stunde lang auf einem Dampfbad erhitzt. Hierbei entsteht zunächst eine klare Lösung, dann eine weiße Fällung. Nach dem Erhitzen werden 80 ml heißes Wasser zugefügt. Der Niederschlag wird durch Rühren in Lösung gebracht. Die Lösung wird auf etwa 150 g Eis geschüttet. Nach kräf-

¹⁾ J. chem. Educat. 43, 213 [1966].



tigem Rühren werden 12 ml 50%ige Natronlauge zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und trockengesaugt. Ausbeute etwa 91%.

2-Chlor-4-brom-anilin kann aus Hexan umkristallisiert werden (2 ml/g, Verlust 9%). Der Schmelzpunkt beträgt 69 bis 71 °C.

Stufe 7: 2-Chlor-4-brom-6-jod-anilin

5 g (0,024 Mol) 2-Chlor-4-brom-anilin werden in 80 ml Eisessig gelöst und dann mit 20 ml Wasser versetzt. Ist das Rohprodukt noch feucht, so muß die zuzusetzende Wassermenge entsprechend reduziert werden. Nun wird während einer Zeit von 5 Min. eine Lösung von 5 g (= 1,6 ml = 0,03 Mol) von technischem Jodchlorid in 20 ml Eisessig zugesetzt. Die Mischung wird auf einem Dampfbad auf etwa 90 °C erhitzt und mit etwa 20 ml konz. NaHSO₃-Lösung versetzt; dann werden noch etwa 5 ml Wasser zugegeben. Bei langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur und weiterem Abkühlen in einem Eisbad fallen lange, meist farblose Kristalle aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig 33%iger Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 62%.

2-Chlor-4-brom-6-jod-anilin kann folgendermaßen gereinigt werden. 1 g wird in 20 ml Eisessig gelöst und langsam mit 5 ml Wasser versetzt, während auf einem Dampfbad erwärmt wird. Hiernach wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt (20% Verlust). Der Schmelzpunkt liegt bei 98 bis 99 °C.

Stufe 8: 1-Brom-3-chlor-5-jod-benzol

2 g (0,006 Mol) 2-Chlor-4-brom-6-jod-anilin werden in einem 250 ml-Kolben in 10 ml absolutem Äthylalkohol suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 4 ml konz. H₂SO₄ versetzt. Nun wird auf den Kolben ein Rückflußkühler gesetzt; durch den Kühler werden 0,7 g (0,01 Mol) Natriumnitrit portionsweise zu der gerührten Mischung gegeben. Anschließend wird 10 Min. auf einem Dampfbad erhitzt. Durch den Kühler werden noch 50 ml heißes Wasser zu-

gegeben. Dann wird der Kolbeninhalt einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei mindestens 100 ml Destillat aufgefangen werden. Das Produkt fällt im Kühler und in der Vorlage aus. Es wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und dann filtriert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Endprodukt zurück. Ausbeute etwa 80%.

Die Reinigung des 1-Brom-3-chlor-5-jod-benzols kann aus Methanol geschehen (10 ml/1,5 g, Verlust 53%). Der Schmelzpunkt des Endproduktes beträgt 87,5 bis 89 °C.