

Reaktions- und diffusionsbestimmte Selektivität bei der Bromierung von Aromaten

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von
PETER EUGSTER
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 18. April 1945
von St. Gallen

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Zollinger, Referent
Prof. Dr. P. Rys, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1973

5. Zusammenfassung

- 5.1. Die Kinetik der Bromierung von 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (G-Salz) mit molekularem Brom in wässriger Pufferlösung zeigt eine lineare Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von sterisch gehinderten und ungehinderten Pyridinbasen.

- 5.2. 1-Brom-2-naphthol-6,8-disulfosäure bildet mit Brom in wässriger Lösung rasch ein Addukt. Mit Hilfe von NMR- und UV-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass ein σ -Komplex analog dem Komplex von G-Salz mit Brom vorliegt. Der Komplex ist wahrscheinlich ein intermediäres Zwischenprodukt der elektrophilen aromatischen Substitution (Bromierung) via Additions-Eliminations-Mechanismus.

- 5.3. 1,8-Dibrom-, 1,x,8-Tribrom- sowie 1,3,4,8-Tetrabrom-2-naphthol-6-sulfosäure konnten als mehrfachbromierte Produkte von G-Salz isoliert und identifiziert werden. Als treibende Kraft für die Bromdesulfonierung in 8-Stellung werden sterische Wechselwirkungen diskutiert.

15. Zusammenfassung

- 15.1. Bei der Bromierung von Resorcin, 1,3-Dimethoxy- und 1,3,5-Trimethoxy-benzol in methanolischer Lösung wird der Substitutionsgrad der Produkte (= Substratselektivität) durch Mischen beeinflusst.
- 15.2. Bei der Bromierung von Resorcin liegt der Isomerenverteilung (2,4- und 4,6-Dibrom-resorcin) eine Substratselektivität zugrunde. Das Phenol-Phenolat-Gleichgewicht des Substrates und das Isomerenverhältnis werden durch Mischung, Konzentration der Reaktionslösungen sowie Zusatz von Säure und Basen beeinflusst. Die Substitution in der 2-Stellung erfolgt bevorzugt an der deprotonierten Substratform.
- 15.3. In einem makroskopisch genügend gepufferten System konnte durch lokale Erhöhung der Säurekonzentration das Isomerenverhältnis beliebig beeinflusst werden.