

## 6-8 Umsetzung von Benzol mit isomeren Chlorbutanen

Reaktionstyp: Elektrophile Substitution

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte, Tiegelzange, Plastikschüssel, Fließpapier, Spritzflasche mit Wasser, 2 kleine Trichter, mindestens 3 kleine Magnetührstäbchen, mindestens 3 100-ml-Kölbchen mit NS 29/32

Chemikalien:

*Teil 1:* Benzol (50 ml), Aluminiumchlorid, wasserfrei (2,7 g), 1-Chlorbutan (18,5 g), Natriumhydroxid, technisch, Calciumchlorid

*Teil 2a:* Benzol (50 ml), Aluminiumchlorid, wasserfrei (2,7 g), 2-Chlorbutan (18,5 g), Natriumhydroxid, technisch, Calciumchlorid

*Teil 2b:* Benzol (50 ml), Aluminiumchlorid, wasserfrei (2,7 g), 2-Chlorbutan (18,5 g), Natriumhydroxid, technisch, Calciumchlorid

Warnhinweise:

*Aluminiumchlorid* ist ätzend.

Die *Butylchloride* sind leicht entzündlich.

*Benzol* ist leicht entzündlich und giftig. Bei akuter Vergiftung wirkt es als narkotisierendes Nervengift. Viel gefährlicher sind jedoch die Folgen chronischer Einwirkungen auch kleiner Mengen. Hierbei kommt es nach längerer Latenzphase zu schweren Blutbildveränderungen und Leukämieerkrankungen. Es wird leicht durch Inhalation oder Hautresorption aufgenommen. Wegen des angenehmen Geruchs besteht keine psychologische Warnwirkung. Mit Luft entstehen explosionsgefährliche Dämpfe. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlorkohlenwasserstoffen ist der Kontakt mit Leichtmetallen sehr gefährlich. Wenn Sie sich ansehen, was Sie in diesem Versuch zu tun haben, sollten Sie wissen, woran das liegt.

Alle Versuchsteile einschließlich der Destillationen sind im Stinkraum durchzuführen. Achten Sie darauf, dass die Arbeitsfläche des von Ihnen benutzten Abzugs peinlich sauber und trocken ist. Bringen Sie den anliegenden Warnhinweis an der Frontseite des Abzuges an! Entfernen Sie alle nicht unmittelbar benötigten Geräte und Behältnisse, insbesondere alle aufsaugenden Materialien (*Fließpapier*) und verwenden Sie keine Holzplatten zum Unterstützen von Heiz- oder Kältebädern. Nur so kann versehentlich verschüttete Substanz zuverlässig von Ihnen bemerkt werden. Im Falle eines Verschüttens ist sofort die Abzugscheibe zu schließen und abzuwarten, bis die Substanz restlos abgedampft ist.

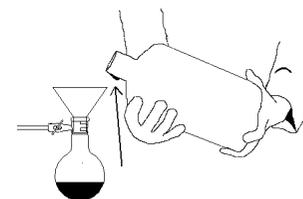
**Falls Sie Benzol versehentlich außerhalb des Abzugs verschütten, so ist der Raum sofort von allen Praktikanten zu räumen.**

Achten Sie in diesem Falle darauf, dass niemand den Raum wieder betritt! Über weitere Maßnahmen entscheidet der Assistent, den Sie zu diesem Zweck unverzüglich benachrichtigen müssen. Beugen Sie der genannten Gefahr bestmöglichst vor, zum Beispiel indem Sie den Vorratsbehälter im Trageeimer so transportieren, dass eine Bruchgefahr ausgeschlossen ist!

**Führen Sie die Zugabe des Benzols unter der Aufsicht Ihres Assistenten durch! Vereinbaren Sie hierzu einen Termin, damit der Assistent auch Zeit für Sie hat, wenn Sie den Versuch beginnen wollen! Ziehen Sie den Assistenten auch bei allen weiteren Aufarbeitungsoperationen, bei denen die Apparatur geöffnet werden muss, hinzu!**

- Vor dem Öffnen des Vorratsbehälters überzeugen Sie sich, ob Sie diesen Behälter sicher - möglichst mit einer Hand handhaben können!

*Problem:* Wenn Sie beim Abmessen beide Hände benötigen, halten Sie mit einer Hand das Gefäß von unten. Diese Hand ist dann den vor allem beim Absetzen des Gefäßes häufig außen entlanglaufenden Lösungsmittelspuren - sog. "letzter Tropfen" - ausgesetzt.



Planen Sie jeden Handgriff gewissenhaft vor!

*Beispiel:* Wenn Sie Rechtshänder sind, muss die Einfüllöffnung des Dreihalskolbens auf der rechten Seite liegen, damit Sie aus dem Messzylinder mit der rechten Hand einfüllen können.

- Verwenden Sie für alle Operationen einwandfreie Handschuhe. Schutzhandschuhe aus Latex und Nitril sind nur bedingt beständig. Dünnwandige Einmalhandschuhe werden in kurzer Zeit durchdrungen. Einen guten Schutz erreichen Sie, wenn Sie unter die erhältlichen Schutzhandschuhe zusätzlich Einmalhandschuhe (*erhältlich in Raum 31.05*) anziehen und bei Kontakt des äußeren Handschuhs mit den genannten Chemikalien diesen sofort aber ohne Hast ablegen und werfen. Kontaminierte Handschuhe werden nach ausgiebigem Ablüften im Abzug verworfen.
- Schließen Sie bei allen Operationen die Abzugscheibe so weit wie möglich (*aber auch nur so weit, dass Sie noch sicher arbeiten können!*) und halten Sie sie immer völlig geschlossen, wenn Sie nicht unmittelbar an der Apparatur zu tun haben.
- Setzen Sie sich bei der Bedienung der Apparatur auf einen Hocker! Sie erhalten so eine günstigere Arbeitsposition, weil Sie den Frontschieber tiefer absenken können.
- Verwenden Sie einen Messzylinder zum Abmessen des Lösungsmittels. Spannen Sie den Messzylinder mit einer Stativklemme ein! Halten Sie ihn beim Abmessen nicht mit der Hand fest! Wenn dabei etwas danebenläuft, schütten Sie es sich sonst genau über die Hand! Achten Sie bei allen Einfüllvorgängen darauf, ob ev. Substanz an der Außenwand des Gefäßes entlang läuft, welches Sie demnächst anfassen wollen. Achten Sie besonders auf den "letzten Tropfen"! Halten Sie beim Absetzen der Vorratsflasche mit der Tiegelzange etwas Fließpapier an den Flaschenhals, um die an der Außenwand entlanglaufende Substanz sofort aufnehmen zu können! (Bildmaterial und weitere Einzelheiten siehe: [http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis\\_webinfo/fluessigkeiten\\_ausgiessen/](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfo/fluessigkeiten_ausgiessen/))
- Verwenden Sie einen Trichter, um das Einfüllen sicherer zu machen! Überführen Sie den Trichter (*z.B. vom Messzylinder auf die Apparatur*) immer auf kürzestem Wege (*d.h. wenn sich die Öffnung des Messzylinders unmittelbar neben der Apparatur befindet*). Fassen Sie den Trichter nicht mit der Hand an, sondern benutzen Sie die Tiegelzange.
- Lassen Sie alle kontaminierten Geräte ausreichend lange im Abzug ablüften! Das Hinlegen (*Öffnung in Richtung Abzugschacht*) beschleunigt diesen Vorgang.
- Die meisten Kunststoffe sind gegenüber Benzol nicht beständig, weshalb dieses Lösungsmittel niemals in Kunststoffbehältnisse abgefüllt werden darf.
- Legen Sie die kontaminierten Gerätschaften nicht einfach irgendwo im Abzug hin, sondern besorgen Sie sich eine hinreichend große Plastikschüssel, in die Sie alle benutzten Geräte hineinlegen!

Entsorgung des Benzols: Vermeiden Sie das Entstehen größerer Abfallmengen als unbedingt notwendig! Geben Sie benzolhaltige Abfälle nicht in die Lösungsmittelkannen, sondern lassen Sie sich von Ihrem Saalassistenten das hierfür vorgesehene Entsorgungsgefäß aushändigen!

Die meisten voranstehend genannten Anweisungen sind Standardmaßnahmen, die prinzipiell bei jeder Umsetzung - hier jedoch nur besonders gewissenhaft - zu befolgen sind. Sie können darauf vertrauen, dass bei Einhaltung dieser Anweisungen eine Gefährdung ausgeschlossen ist. Dies ist u.a. durch mehrere im Praktikum durchgeführte Schadstoffmessungen belegt.

### Ausführung:

#### 1. Umsetzung von Benzol mit 1-Chlorbutan:

Ein 250-ml-Dreihalskolben wird mit Tropftrichter (mit Druckausgleich), Rückflusskühler und Magnetrührer versehen. Zur Absorption von gebildetem Chlorwasserstoffgas wird an den Rückflusskühler eine Gasableitung aus PVC-Schlauch (*kein Gummi!*) angeschlossen und mit einem Gaswäscher

([http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/sicherheit/entsorgung/einzelchemikalien/saure\\_gase.html](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/sicherheit/entsorgung/einzelchemikalien/saure_gase.html))

verbunden.

Der Tropftrichter wird mit 1-Chlorbutan (18,5 g) gefüllt. In den Rundkolben werden 2,7 g Aluminiumchlorid vorgelegt.

- Lassen Sie das Aluminiumchlorid nicht an die Schliffwände gelangen! Verwenden Sie einen Tichter!
- Holen Sie an dieser Stelle den Assistenten für die Zugabe des Benzols hinzu!

Dann werden 50 ml Benzol in den Kolben eingefüllt.

Zunächst werden etwa 3 ml 1-Chlorbutan in den Reaktionskolben getropft. (Was beobachten Sie?) Der Rest des Chlorbutans wird im Verlauf von etwa 15 Min. zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung weitere 15 Min gerührt.

Die Mischung wird nun im Eis-/Wasserbad unter Rühren gut abgekühlt. Füllen Sie im Tropftrichter etwa 50 ml Wasser nach und vergessen Sie nicht, danach wieder mit dem Stopfen zu verschließen. Lassen Sie das Wasser langsam in die Reaktionsmischung einlaufen. Die Reaktion kann lebhaft bis stürmisch sein. (Geben Sie eine Erklärung!) Entfernen Sie das Eis-/Wasserbad und rühren Sie etwa 15 Minuten gut durch.

Schalten Sie jetzt das Kühlwasser ab und bauen Sie die Kühlwasserschläuche aus. Wenn sich die Schläuche nicht vom Kühler abziehen lassen, schneiden Sie sie von den Oliven herunter. Entfernen Sie die Schläuche aus dem Abzug und sorgen Sie dafür, dass die Arbeitsfläche auch danach wieder vollkommen trocken ist. Holen Sie jetzt wieder den Assistenten! Ziehen Sie die Gasableitung vom Kühler ab und legen Sie sie für die weitere Verwendung griffbereit zur Seite. Bauen Sie den Kühler, Tropftrichter und Stopfen aus und legen Sie alles in die Plastikschüssel. Trennen Sie in Gegenwart des Assistenten die wässrige Phase im Scheidetrichter ab<sup>1</sup>.

Die wässrige Phase wird verworfen.<sup>2</sup> Die organische Phase wird über Calciumchlorid getrocknet. Sie sollten dazu besser das Trockenmittel vorlegen und dann die organische Phase einlaufen lassen. Lassen Sie umgekehrt das Trockenmittel in die Lösung plumpsen, könnte etwas zurückspritzen.

<sup>1</sup> Verwenden Sie den Scheidetrichter nicht zum Ausschütteln sondern nur zum Absetzen und Abtrennen der Phasen!

<sup>2</sup> Sie möchten den Scheidetrichter sicher bald wieder ganz normal verwenden. Dann sollten dort keine Benzolspuren mehr sein. Aus den engen Öffnungen des Scheidetrichters verdampft restliches Benzol aber nur sehr langsam. Es hilft, wenn Sie nach dem Ablassen der Phase noch einmal das Auffanggefäß für die wässrige Phase unter den Scheidetrichter stellen, und den Scheidetrichter aus einer Spritzflasche mit Wasser gut durchspülen.

Nach dem Abfiltrieren<sup>3</sup> wird aus einem 100-ml-Kolben destilliert. Beachten Sie, dass als Vorlauf Benzol abdestilliert! Destillieren Sie dieses ab bis zu einer Siedetemperatur von 167 °C!

- Lassen Sie das Kühlwasser ab, wenn die Siedetemperatur 120 °C erreicht und arbeiten Sie weiter mit Luftkühlung! Der Vorlauf wird ohne Struktursicherung verworfen. Geben Sie ihn in das ausstehende separate Sammelgefäß! Trauen Sie es sich zu, dies jetzt ohne Ihren Assistenten zu erledigen? Sie werden bemerkt haben, dass hier sehr "spät" fraktioniert wird. Dies soll gewährleisten, dass das als nächste Fraktion abdestillierte Produkt frei von Benzol ist. Der damit verbundene geringe Ausbeuteverlust des Produktes wird in Kauf genommen.

Danach wird die bei 167-185 °C übergehende Fraktion isoliert.

- Welche Substanzen bleiben im Destillationssumpf übrig? Beachten Sie, dass Sie in dem erhaltenen Produkt die Gegenwart von Benzolspuren trotz aller Vorsichtsmaßnahmen so lange nicht mit Sicherheit ausschließen können, bis Sie die Zusammensetzung analytisch nachgewiesen haben. (Wie?) Verwenden Sie daher ausschließlich völlig dicht schließende Präparategläser (Auf Dichtung im Deckel achten!). Zur Bestimmung des Brechungsindex siehe Anleitung am Ende dieses Skripts..

#### 2. Umsetzung von Benzol mit 2-Chlorbutan:

##### a) Bei Raumtemperatur:

Die Umsetzung wird wie voranstehend für 1-Chlorbutan beschrieben, mit 2-Chlorbutan durchgeführt.

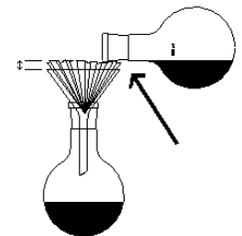
##### b) Bei 80 °C:

Die Umsetzung wird wie voranstehend für 1-Chlorbutan beschrieben, mit 2-Chlorbutan durchgeführt, jedoch mit folgenden Veränderungen:

Das Benzol/Aluminiumchloridgemisch wird zum gelinden Sieden erhitzt und das 2-Chlorbutan tropfenweise im Verlauf von 15 Min. hinzugefügt. Anschließend wird weitere 90 Min. zum Sieden erhitzt. (Lassen Sie die Lösungsmitteldämpfe nicht zu hoch in den Kühler steigen!)

<sup>3</sup>Dies ist der schwierigste Vorgang, weil der offene Umgang mit dem Benzol hier am längsten dauert. Ziehen Sie Ihren Assistenten hinzu! Schneiden Sie den Filter so zurecht, dass er gerade ein paar Millimeter über die Kante des Trichters herausragt. Auf diese Weise können Sie den Kolben beim Gießen im Kontakt mit dem Filterpapier halten und dabei außen herablaufende Flüssigkeit zuverlässig abstreifen. Ist alles ausgegossen, halten Sie den Kolben senkrecht über den Trichter und klopfen Sie mit der Hand das noch enthaltene Trockenmittel so weit als möglich hinaus. Je weniger Trockenmittel im Trichter verbleibt, umso schneller ist das noch enthaltene Benzol abgedampft.

Lassen Sie den Filter anschließend mindestens 1 Tag im Abzug ablüften. Anschließend können Sie das Trockenmittel in Wasser lösen und ins Ausgussbecken geben. Der leere Filter kann in den Hausmüllbehälter gegeben werden.



**Bestimmung des Brechungsindex:**

Zum Auftragen der Substanz auf das Refraktometer stellen Sie dieses in den Abzug und halten dabei den Frontschieber, so weit es geht geschlossen. Setzen Sie sich dazu auf einen Hocker! Sie erhalten dadurch eine günstigere Arbeitsposition, die ein stärkeres Absenken des Frontschiebers ermöglicht. Vermeiden Sie ein Verschütten der Substanz! Halten Sie etwas Fließpapier bereit, um bei derartigen Missgeschicken die Flüssigkeit sogleich aufnehmen zu können! Lassen Sie kontaminiertes Fließpapier im Abzug ablüften. Schließen Sie unverzüglich nach der Entnahme Ihr Vorratsbehältnis und klappen Sie das Oberteil des Refraktometers auf das Prisma. Ziehen Sie die Handschuhe aus und öffnen Sie den Frontschieber gerade so weit, dass Sie das Refraktometer bis zur Vorderkante der Arbeitsfläche herausziehen können! Halten Sie das Refraktometer mit der linken Hand fest, damit es nicht umkippen kann, neigen Sie das Okular zu sich heran und nehmen Sie mit der rechten Hand die notwendigen Einstellungen vor! Nach der Ablesung wird das Refraktometer sogleich wieder in den Abzug zurückgeschoben. Reinigen Sie das Gerät so weit, dass der nächste Benutzer wieder ohne die von Ihnen durchgeführten Vorsichtsmaßnahmen messen kann! Verwenden Sie ein mit etwas Ethanol angefeuchtetes Fließpapier, um die mit der Substanz befeuchteten Glasflächen zu reinigen! Auch dieses Stück Fließpapier muss im Abzug ablüften, bis es entsorgt wird.

**Fragen vor Ausführung des Versuchs:**

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an! Beachten Sie, dass für jede Reaktion mehrere Strukturisomere möglich sind! Wie heißt die Reaktion?
2. Schlagen Sie einen Syntheseweg für einheitliches Butylbenzol vor
3. In der großtechnischen Rohstoffchemie haben Reaktionen des hier durchgeführten Typs sowie die auftretenden Umlagerungen eine herausragende Bedeutung. Geben Sie einige Beispiele!

**Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:**

4. Werten Sie die NMR-Spektren der erhaltenen Produkte aus. Sofern Sie ein Produktgemisch erwarten, ermitteln Sie das Mengenverhältnis aus dem NMR-Spektrum.
5. U.a. die Gefahrstoffverordnung verlangt vor der Aufnahme jeder Tätigkeit mit Gefahrstoffen eine sogenannte Gefährdungsbeurteilung. Bei der Beurteilung ist auch nach Wegen zu suchen, um auftretende Gefahren zu minimieren. Lesen Sie die nachfolgenden wesentlichen Textauschnitte der Originalvorschrift zu diesem Versuch aus dem Jahr 1969 und erläutern Sie die Unterschiede hinsichtlich des Arbeits- und Umweltschutzes. Wenn sie wollen, können Sie zusätzlich auch mit der Entsprechung im „Organikum“ vergleichen. Würden Ihnen weitere Änderungsvorschläge für den Versuch einfallen?

**Originalvorschrift:**

Provide a 250-ml round bottomed flask with reflux condenser equipped at the top with a one-hole rubber stopper carrying a tube leading to a simple gas absorption trap as shown in Figure 5.1. ...

In the flask place 2,7 g (0,020 mole) of anhydrous powdered aluminium chloride and immediately cover it with 50 ml of dry benzene (*If dry benzene is not provided, you may dry ordinary benzene by azeotropic distillation.* ...). Measure 21 ml (18,5 g, 0,20 mole) of *n*-butyl chloride into a 100-ml graduated cylinder. Add about 3 ml of this through the top of the condenser, and quickly replace the stopper and tube leading to the gas trap. Swirl the reaction flask to mix the reactants; evolution of hydrogen chloride should start almost at once. ... As soon as the reaction subsides, add another 3-ml portion of *n*-butyl chloride through the condenser. Continue the addition intermittently with swirling and cooling, if necessary, so that all of the *n*-butyl chloride is added within 15 minutes. Swirl the reaction mixture frequently during an additional 15 minutes, and then pour it into a 250-ml beaker containing 40 g of crushed ice. After stirring the mixture until the ice has melted, pour it into a 125-ml separatory funnel and drain off the lower (aqueous) layer and discard it. Pour the organic layer into an Erlenmeyer flask containing about 3 g of *anhydrous* calcium chloride (4-6 mesh) and swirl it for about 5 min. Filter the dried solution into a 100-ml round bottomed flask and distil it through a short Vigreux column using a water-cooled condenser. Place a wire gauze beneath the flask and, after making sure that all connections are tight, use a burner flame for heating. Distill excess benzene and forerun into one receiver (I) until the distillation temperature reaches 167°, then extinguish the flame and allow the liquid in the Vigreux column to drain into the flask. Replace the Vigreux column by a simple distilling head and resume distillation, collecting the fraction boiling between 167° and 185° in a second receiver (II). ... When the distillation temperature reaches 185°, stop the heating, allow the residue to cool, and pour it into running water in the sink. ...

**Literatur:**

R.M.Roberts, J.C.Gilbert, L.B.Rodewald, A.S.Wingrove  
An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry

Read, Foster; J. Am. Chem. Soc. **48**, 1606 (1926)

**Zu Frage 3:**

K.Weissermel, H.-J.Arpe, Industrielle organische Chemie

**Vorsicht!**  
**In diesem Abzug wird mit Benzol gearbeitet.**

(Versuch 6-8)

**Benzol ist krebserzeugend!**

*In diesem Abzug darf keine andere Apparatur aufgebaut werden.*

**Name:**                      **Raum:**                      **Datum:**