

3-2 Alkylierung von Hydrochinon

Reaktionstyp: Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom, Ethersynthese nach Williamson

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Arbeiten unter Inertgas

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Hydrochinon (2,4 g), Kaliumhydroxid (3 g), Ethanol (20 ml), 1-Brompropan (5,5 ml), Argon (Druckgasflasche), Hexan (50 ml), Methanol

Warnhinweise:

Hydrochinon ist gesundheitsschädlich. Es wird in der Lunge, auf der Haut und im Magen-Darm-Trakt resorbiert. Da die gut kristallisierende Substanz wenig zur Staubbildung neigt, ist die Hauptgefahr die Aufnahme durch die Haut durch Kontakt mit Lösungen der Substanz. Etwa 1 %ige Zubereitungen, die im Friseurhandwerk Verwendung finden, haben in seltenen Fällen zur Allergisierung geführt. Hydrochinon ist möglicherweise krebserzeugend und mutagen.

1-Brompropan ist leicht entzündlich, reizend und reproduktionstoxisch. Da die Substanz sehr volatil ist, wird sie insbesondere leicht eingeatmet. Ziehen Sie unmittelbar am Arbeitsplatz die benötigte Menge auf eine Spritze. Wenn Sie die Spritze nach Gebrauch 1 Mal mit Ethanol durchspülen und danach zerlegt gut ablüften lassen, können Sie sie ohne weiteres weiter verwenden.

Ausführung:

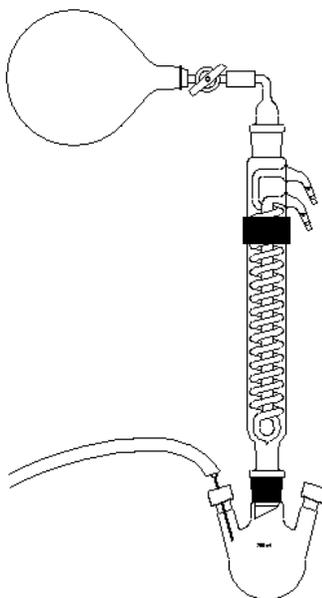
In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 25 ml Ethanol vorgelegt. Die Seitenhülse des Kolbens werden mit Septen („Umstülpstöpfen“) verschlossen. Kolben und Kühler werden an den schwarz markierten Stellen geklammert. Über eine Kanüle wird die Apparatur mit einem schwachen Argonstrom (ca. 1-2 Blasen pro Sekunde) gespült.

Ein stärkerer Gasstrom ist Unsinn, denn der bläst Ihnen das Lösemittel durch den Kühler! Setzen Sie noch nicht den Ballon auf!

Es wird 30 Min. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird durch den dritten Kolbenhals im Gegenstrom mit 2,4 g Hydrochinon versetzt.

"Gegenstrom" bedeutet, dass Sie den Argonstrom hierbei kurzzeitig etwas stärker einregulieren. Beim Öffnen der Apparatur wird die einzufüllende Substanz "gegen" den Gasstrom zugefügt, so dass ein Luftzutritt unterbunden wird. Verwenden Sie einen Trichter zum Einfüllen! Vergessen Sie nicht, den Gasstrom nach der Zugabe wieder zurückzuregeln!

Wenn nach Durchrühren das Hydrochinon aufgelöst ist, wird – ebenfalls im Gegenstrom – mit 3 g Kaliumhydroxid versetzt.



Ziehen Sie jetzt die Kanüle so weit zurück, dass sie nicht mehr in die Lösung eintaucht. Setzen Sie auf den Kühler ein Gasableitungsrohr und sichern Sie dieses mit einer Schlißverbindungsklemme. (Der in der Abbildung schwarz markierte Schliff wird nicht mit einer Schlißverbindungsklemme gesichert!) An das Gasableitungsrohr wird über einen Kunststoffhahn (ausleihen bei den Assistenten) ein Luftballon angeschlossen. Den Luftballon müssen Sie gasdicht anschließen, was Sie am besten bewerkstelligen, wenn Sie den Ballon auf ein kurzes Stückchen Vakuumschlauch aufziehen und den Schlauch dann an den Hahn stecken. Beobachten Sie den Ballon und gewinnen Sie ein Gefühl dafür

- wie schnell das Argon in die Apparatur einströmt und
- ob die Apparatur gasdicht ist

Seien Sie sparsam mit dem Inertgas! Jedes Gas enthält Verunreinigungen. Wenn Sie viel Gas durch die Apparatur blasen, blasen Sie auch viele Verunreinigungen in Ihre Reaktionsmischung!

Drücken Sie so viel weiteres Argon in die Apparatur, bis der Ballon zur Hälfte gefüllt ist. Schalten Sie dann die Gasversorgung ab und ziehen Sie die Kanüle heraus.

- Theoretisch - d.h. wenn Ihre Apparatur ideal dicht ist, brauchen Sie ab jetzt kein weiteres Argon. Es ist deshalb möglich, mehrere Apparaturen mit einer einzigen Gasversorgung zu betreiben, wenn der Beginn nur entsprechend zeitlich versetzt erfolgt. Sie sollten nur sicher sein, dass die Argonversorgung erreichbar bleibt, um notfalls verlorengangenes Argon ergänzen zu können.

Die wiederum unter Rühren zum Sieden erhitzte Lösung wird mit im Verlauf von 20 min mit 5,5 ml 1-Brompropan versetzt.

- Messen Sie das 1-Brompropan mit einer Spritze ab und geben Sie es auch direkt aus der Spritze hinzu, indem Sie die Kanüle durch das zweite Septum stechen. Hilfen zum luftblasenfreien Abmessen mit einer Spritze siehe http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/kanuelen/kanuelen1.html
- Die Reaktion kann nicht unterbrochen werden. Die Reaktionsmischung darf sich zu Beginn der Reaktion nicht dunkelbraun färben, sonst ist der Reaktionsansatz unbrauchbar geworden. Welche Reaktion ist dann abgelaufen? Eine schwache bis mäßig braune Färbung ist tolerierbar. Normal ist weiterhin, dass die Mischung während der Reaktion nachdunkelt.

Es wird 2 Stunden lang in der Argonatmosphäre unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach erfolgter Umsetzung ist das Produkt nicht mehr luftempfindlich. (Warum?) Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in ca. 50 ml Hexan aufgenommen, 2 Mal mit 5 %iger Natronlauge und ein Mal mit Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösemittels wird aus Methanol umkristallisiert.

Hinweis:

Ist die Substanz sehr verunreinigt, so kann sie auch durch Destillation im Membranpumpenvakuum gereinigt werden. (Literaturdaten zum Siedeverhalten finden Sie durch eine Recherche im Scifinder. Damit sie nicht „irgendwas“ destillieren oder Ihr Hauptprodukt schwarz verkohlen, weil Sie das falsche Vakuum hatten, müssen Sie die Literaturdaten vor der Destillation nachschlagen.)

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Machen Sie Vorschläge, wie Sie rasch feststellen können, ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Gibt es auch Teilreaktionen? Könnten Sie das auch detektieren.
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!

Lit: H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4436

Die Synthese analoger Reaktionsprodukte finden Sie im „Organikum“