

3-3 Umsetzung isomerer Butanole mit Halogenwasserstoffsäuren (1) (2) (3)

Reaktionstyp: Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: Natriumbromid (31 g), konz. Schwefelsäure (65 ml), *n*-Butanol (30 g), Natriumsulfat

Teil 2: *t*-Butanol (20 g), konz. Salzsäure (60 ml), Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat

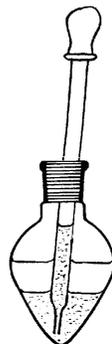
Teil 3: *n*-Butanol (18 ml), Phosphortrichlorid (6,5 ml), Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat

Warnhinweise:

Phosphortrichlorid ist giftig und ebenso wie *Schwefelsäure* ätzend. Phosphortrichlorid raucht an der Luft leicht, was Ihnen anzeigt, dass es auch ätzende Dämpfe entwickelt. *n-Butanol* ist gesundheitsschädlich und hautreizend. *t-Butanol* ist gesundheitsschädlich und leicht entzündlich. Alle Produkte sind leicht entzündlich, das Produkt aus Teil 1 ist reizend.

Hinweise:

- "konz." Salzsäure hat einen Gehalt von etwa 37 % Chlorwasserstoff. Wenn Sie irgendwo „25%ige Salzsäure stehen sehen, ist das also keine konz. Salzsäure!
- Das in Teil 2 hergestellte Produkte zersetzt sich im Kontakt mit Wasser beim Stehenlassen merklich. Die in Teil 1 und Teil 3 hergestellten Produkte sind zwar prinzipiell ebenfalls hydrolyseempfindlich, jedoch geschieht dies so langsam, dass selbst mehrtägiges Stehenlassen unschädlich ist.
- Da bei den hier durchgeführten Versuchen nur sehr kleine Substanzmengen umgesetzt werden, wäre das wiederholte Ausschütteln im Scheidetrichter viel zu verlustreich. Bei den durchzuführenden Waschoptionen wird daher besser im Rundkolben, bei sehr kleinen Mengen auch im Spitzkölbchen gründlich geschüttelt oder noch besser verrührt. Nach dem Absetzen der Phasen wird die jeweils untere Phase herauspipettiert, so wie dies die nebenstehende Abbildung zeigt. Bestimmen Sie bei jedem Waschvorgang die wässrige Phase, indem Sie mit der Pipette etwas Wasser in die Phasen hineinpipettieren. Achten Sie dabei sorgfältig auf die Pipettenspitze: Tritt eine Wasserblase aus? Dann handelt es sich um die organische Phase. Bei der wässrigen Phase gibt es Schlieren - letztlich aber doch eine Mischung des herausgedrückten Wassers mit der Flüssigkeit. Wenn Sie die Phasengrenze nicht sehen können, kann man auch eine der Phasen anfärben. Machen Sie sich selbst ein Konzept. Fragen Sie Ihren Assistenten, wenn Sie unsicher sind.
- Wenn Sie im Versuch 1-2 ein Lösemittelgemisch offen in einen Messzylinder abdestilliert haben, geschah das, weil es dort wichtig war, das Volumen gegen die Zeit aufzutragen. Ab sofort destillieren Sie **nie wieder** (!) in ein offenes Gefäß ab, sondern verwenden auch für die Vorlage einen kleinen Schliffkolben, der an den Vorstoß **dicht** angesteckt wird! Insbesondere bei diesem Versuch haben Sie es nämlich mit sehr leicht flüchtigen Produkten zu tun, die Ihnen dann nicht den Gefallen tun, komplett in das Auffanggefäß zu fallen, sondern sich gerne zum erheblichen Anteil in den Abzug und also zu den Tauben auf dem Dach verflüchtigen. Das mindert also Ausbeute und Wohlwollen der Assistenten. Vermeiden Sie grundsätzlich und generell bei allen Reaktionsprodukten (auch Reaktionsmischungen!) ein unnötig langes Stehenlassen in offenen Gefäßen - insbesondere bei erhöhten Temperaturen!



- Arbeiten Sie Versuchsvorschriften nicht einfach nur Zeile für Zeile ab! Experimentieren Sie wachsam und ziehen Sie aus allem Ihre Schlussfolgerungen. Beispiele:
 - Wenn Ihr Destillat an der Luft raucht, dann ist das nicht normal, sondern Sie haben es mit im Produkt gelöster Halogenwasserstoffsäure zu tun. Das Neutralwaschen hat bei Ihrem Versuch also nicht geklappt!
 - Alle Produkte sind klare farblose Flüssigkeiten. Wenn Sie eine trübe Brühe destillieren, die u.U. am Ende der Destillation klarer wird, liegt eine Emulsion vor. Sie haben dann das Wasser nicht restlos entfernt und deshalb gerade ein azeotropes Gemisch destilliert! Versetzen Sie mit Trockenmittel und lernen Sie aus den beobachteten Fehlern!
 - Der Brechungsindex ist ein Anhaltspunkt, aber kein gerichtsfester Beweis für das Vorliegen einer bestimmten Substanz. Bei diesem Versuch liegen die Brechungsindices von Edukten und Produkten viel enger beieinander, als das im Versuch 1-2 der Fall war. Ob also eine erhaltene Substanz das reine erwartete Produkt ist oder nicht, erkennen Sie mit dem Brechungsindex erst dann, wenn die Substanz massiv verunreinigt ist.

Ausführung:

1. Umsetzung von *n*-Butanol mit Natriumbromid und Schwefelsäure:

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 31 g Natriumbromid, 30 g *n*-Butanol und 35 ml Wasser vorgelegt und unter Rühren im Eisbad langsam 35 ml konz. Schwefelsäure hinzugetropft. Die jetzt 2-phasige Mischung wird zunächst unter fortwährendem Rühren 45 Minuten zum leichten Sieden erhitzt. Anschließend wird abdestilliert. Kühlen Sie dabei den Vorlagekolben in einem Eis-Wasserbad! Die Mischung beginnt bei etwa 70 - 80 °C zu sieden. Es wird so lange destilliert, bis ein klares einphasiges Destillat übergeht. Die Siedetemperatur sollte in diesem Augenblick ungefähr 115 °C betragen. (Führen Sie ein Destillationsprotokoll!) Der Destillationsrückstand wird in der Kälte zuerst vorsichtig mit Eis, dann mit Wasser verdünnt und ins Ausgussbecken gegeben.

Die organische Phase des Destillats wird abgetrennt und im Eis-Wasserbad unter Rühren vorsichtig (*Die Mischung kann saure Gase entwickeln!*) mit 30 ml konz. Schwefelsäure versetzt und noch einige Minuten weiter gerührt. Die danach wiederum abgetrennte organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen¹. Das Rohprodukt wird mit Natriumsulfat getrocknet und nochmals in eine eisgekühlte Vorlage destilliert.

Bestimmen Sie Ausbeute, Siedepunkt und Brechungsindices der erhaltenen Fraktionen.

2. Umsetzung von *t*-Butanol mit Chlorwasserstoffsäure:

Hinweis:

t-Butanol hat einen Schmelzpunkt von 24 °C. Bei Raumtemperatur ist es meist fest bzw. nur teilweise aufgeschmolzen. In der Regel liegt es in der Flasche als erstarrte Schmelze vor und kann deshalb erst dann entnommen werden, wenn Sie den Inhalt durch leichtes Erwärmen in einem warmen Wasserbad wieder aufgeschmolzen haben.

In einem 250-ml-Rundkolben wird *t*-Butanol (20 g) mit konz. Salzsäure (60 ml) versetzt und 1 Stunde kräftig durchgerührt (Magnetrührer). Von den sich ausbildenden 2 Phasen wird die wässrige (*welche ist das? Siehe Hinweise!*) abgetrennt und die organische Phase zunächst mit Eiswasser, dann mit eiskalter ca.

¹ „Neutral waschen“ heißt, dass so lange mit Wasser auszuschütteln ist, bis das Waschwasser neutral reagiert. Prüfen Sie mit pH-Papier. Reagiert das Waschwasser noch sehr sauer, dürfen Sie - wiederum vorsichtig - mit verd. Natronlauge versetzen, um die Säure zu binden. Das letzte Waschen sollte mit reinem Wasser erfolgen.

5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. (*Warum werden eisgekühlte Waschlösungen verwendet?*). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Filtrieren wird bei Normaldruck in einer kleinen Destillationsapparatur mit eisgekühlter Vorlage über eine gut isolierte Vigreux-Kolonnen destilliert. Bestimmen Sie Ausbeute, Siedepunkt und Brechungsindices der erhaltenen Fraktionen. Bestimmen Sie anhand der physikalischen Daten, ggfls auch durch Spektren, welche Fraktion das gewünschte Produkt enthält! Das erhaltene Produkt ist leicht flüchtig und wird deshalb in einer dicht verschlossenen Flasche im Kühlschrank gelagert.

Entsorgungshinweis: Die wässrige Phase der Reaktionsmischung enthält lediglich anorganische Bestandteile (welche?) und gehört daher nicht in die Abfallkanne für organische Lösungsmittel sondern unter Nachspülen ins Abwasser.

3. Umsetzung von n-Butanol mit Phosphortrichlorid:

In einem 100-ml-Kolben mit Magnetrührer wird n-Butanol (18 ml) vorgelegt und unter Rühren und Kühlen im Eis/Kochsalz-Bad tropfenweise mit Phosphortrichlorid (6,5 ml) versetzt. Verwenden Sie einen Tropftrichter mit Druckausgleich! Bei der Reaktion wird eine gewisse Menge saurer Gase entwickelt, deren Neutralisation aber nicht lohnt und die deshalb unbehandelt und nur zum Schutz Ihrer Nase über eine Gasableitung aus PVC-Schlauch direkt in den Abzugschacht geleitet werden. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung in einem 24-h-Abzug(!) über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen².

Es wird in dem Reaktionskölbchen mit etwas Wasser versetzt und dann unter Rühren so lange festes Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt, bis die Mischung dabei nicht mehr aufschäumt (*Vorsicht! Wenn das Kölbchen zu voll wird, kann auch in ein Becherglas oder ein Erlenmeyerkölbchen übergeführt werden.*). Die wässrige Salzlösung wird herauspipettiert und die organische Phase noch einmal ausgiebig mit frischem dest. Wasser verrührt. Die wässrige Phase wird wieder abgetrennt und der organische Rückstand mit Natriumsulfat getrocknet. (*Es ist dazu besser, die organische Phase jetzt in einen frischen trockenen Kolben umzupipettieren. Das bisher verwendete Kölbchen hat nämlich an der Innenwand lauter Wassertröpfchen, die Sie mit dem Trockenmittel nicht erreichen und die deshalb den Trocknungsvorgang fehlschlagen lassen.*) Es ist schwierig, die Mischung gut getrocknet zu bekommen, weshalb Sie ausgiebig längere Zeit stehen lassen - oder noch besser verrühren sollten.

Vom Trockenmittel wird abfiltriert.

Da Sie es mit ziemlich kleinen Substanzmengen zu tun haben, ist es möglicherweise verlustfreier, wenn sie das mit der auf

http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/filtrieren/ganz_kleine_mengen.html

beschriebenen Pipettentechnik bewerkstelligen. Wenn Sie zu viel Trockenmittel verwendet haben, geht es eventuell umgekehrt besser, indem Sie die Substanz aus dem Kölbchen herauspipettieren und dabei das Trockenmittel möglichst im Kolben belassen.

Es kann sein, dass die Mischung nach dem Trocknen noch trübe und außerdem ein bisschen dickflüssig ist. Lassen Sie sich davon nicht beirren. Versuchen Sie, Substanzverluste zu vermeiden.

² Machen Sie nichts anderes außer das Kältebad zu entfernen und den Rührer auszuschalten. Es schadet nichts, wenn der nun unnötige Tropftrichter auf der Apparatur verbleibt. Wenn Sie das ganz furchtbar stört oder wenn Sie den Tropftrichter anderweitig benötigen, dann denken Sie bitte daran, dass die Gasableitung unbedingt verbleiben muss und Sie also den Kolben nicht etwa fest verschließen dürfen, da auch kleine Mengen jetzt noch entwickeltes Gas sonst einen unzulässigen Druck im Kolben erzeugen können!

Wenn Ihnen ein kleines bisschen Trockenmittel mit hinüber gerät, ist das nicht so tragisch, weil das bei der nachfolgenden Destillation nicht mit destilliert.

Aus dem klaren Filtrat wird das Produkt in einer einfachen Destillationsapparatur in eine eisgekühlte Vorlage abdestilliert. Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll.

Es ist ganz normal - und Sie werden das in der Vorbesprechung (Frage 2) zu begründen haben - dass bei der Destillation eine ziemliche Menge hochsiedender Rückstand im Kolben verbleibt, der beim Erkalten erstarrt. Es ist auch ganz normal, dass man das Bad überraschend hoch aufheizen muss, wenn man aus dieser Mischung die eigentlich sehr niedrig siedende Komponente vollständig abtrennen will. (Wenn Sie mit dem Raoult'schen Gesetz etwas anfangen können, dann kennen Sie auch den Grund dafür.) Es ist weiterhin ganz normal, dass Grundpraktikanten mit dem notwendigen Nachregeln der Heizleistung noch ein bisschen Schwierigkeiten haben, weshalb bei denen die Destillation am Ende immer wieder zusammenbricht - und nach Erhöhen der Badtemperatur geht es „plötzlich“ wieder.

*Wenn Sie ein(e) richtig gute(r) Chemiker(in) sind, dann wissen Sie schon vorher, ob die hochsiedende Komponente irgendwann auch noch mit überdestilliert. Wenn Sie ein(e) nicht so gute(r) Chemiker(in) sind, destillieren Sie einfach drauf los - und hören irgendwann auf und hoffen, dass das dann schon so irgendwie wissenschaftlich passt. Wenn Sie ein(e) gar nicht gute(r) Chemiker(in) sind, dann wollen Sie unbedingt **alles** überdestillieren, weil Sie - falsch - davon ausgehen, dass die größere erhaltene Menge ein bessere Note für den Versuch bringt.*

*Noch mal zurück zu den guten Chemiker(inne)n: Die denken hinterher daran, das Produkt in ein absolut dichtes Gefäß zu füllen und stellen das Gläschen am besten zusätzlich in den Kühlschrank, um Verdunstungsverluste zu vermeiden. Die anderen nehmen ein Schnappdeckelgefäß, weil das von der Größe her ja auch ganz gut passt und geben das ganze **möglichst schnell** bei dem Assistenten ab, um die **Verantwortung** darüber los zu sein. Das hilft aber nichts, weil der leicht flüchtige Inhalt aus dem Schnappdeckelgläschen ganz schnell verdunstet. Es riecht dann nur noch ein bisschen nach dem Produkt.*

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismen aller Teilversuche an! Benennen Sie alle Produkte korrekt!
2. Nennen Sie die bei Substitutionsreaktionen dieser Art möglichen Nebenreaktionen! Geben Sie an, bei welchen Substrattypen bzw. welchen Reagenzien sie besonders wahrscheinlich sind. Die Auswahl eines geeigneten Halogenierungsmittels ist keineswegs trivial. Warum trifft das ganz besonders für die im dritten Versuchsteil herzustellende Substanz zu? So wie diese Substanz in diesem Fall hergestellt wird, ist die Synthese im akademischen Sinne alles andere als optimal, denn das meiste des eingesetzten Alkohols reagiert gar nicht zum Produkt, sondern der Reaktionsmechanismus bleibt auf der Stufe des Dibutylphosphits stehen. Daran knüpfen viele Fragen an:
 - a) Warum reagiert die Substanz nicht „lehrbuchmäßig“ weiter?³
 - b) Warum würde die Reaktion bei der Verwendung von Phosphor**tribromid** glatt bis zum lehrbuchmäßigen Ende verlaufen?
 - c) Könnte man den unvollständigen Syntheseerfolg irgendwie „retten“ und also das weitere Fortschreiten der Reaktion erzwingen?⁴
 - d) Informieren Sie sich - zum Beispiel im „Organikum“ - über die Möglichkeiten, um primäre Alkohole in Chloralkane umzuwandeln und geben Sie einen - gern auch tabellarischen - Überblick über Vor- und Nachteile! Dabei reicht es nicht festzustellen, ob ein Reagenz nach Lehrbuchwissen zum gewünschten Produkt führt. Vielmehr muss zusätzlich auch daran gedacht werden, dass man das Produkt aus der Reaktionsmischung vom überschüssigen Reagenz abtrennen können muss. Im Hinblick auf die Frage 5 steht dann die Reaktion mit Phosphor**trichlorid** möglicherweise plötzlich gar nicht mehr in einem so schlechten Licht da.
Fragen dieser Art sind das Fundament eines jeden chemisch-präparativen Schaffens. Deshalb ist hier nochmals betont was sowieso immer gilt: Diese Frage muss auch dann beantwortet werden, wenn dieser Versuchsteil gar nicht bearbeitet wird.
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung! Wenn Sie es mit einer Umlagerung zu tun haben, suchen Sie nach Methoden, mit denen Sie umgelagertes von nicht umgelagertem Produkt unterscheiden können!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!
5. Was versteht man unter „sustainable development“? Berechnen Sie die Stoffeffizienz der von Ihnen durchgeführten Reaktion. Man versteht darunter den Quotienten aus der Masse des erhaltenen Produkts und der Masse aller eingesetzten Stoffe (Außer Kühlwasser und Eis, wenn sie nicht mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt kommen.). Schätzen Sie dabei die Mengen, die Sie nicht direkt abgewogen haben! Verwenden Sie für Ihre Zusammenstellung zweckmäßig eine Tabelle!
6. Berechnen Sie die Kosten für die Chemikalien, die zur Herstellung Ihres Produktes eingesetzt wurden. Legen Sie, soweit möglich 1-kg- bzw. 1-l-Preise für Ihre Berechnungen zugrunde. Beachten Sie, dass Chemikalien teilweise in unterschiedlichen Qualitäten angeboten werden, die sich z.T. drastisch im

³ Um diese Frage zu lösen, müssen Sie verstanden haben, warum man Alkohole überhaupt mit Phosphorhalogeniden erfolgreich umsetzen kann! Im Prinzip handelt es sich um nichts neues: Immer geht es darum, dass die OH-Gruppe eines Alkohols eine schlechte Abgangsgruppe ist, für eine erfolgreiche Substitutionsreaktion also in eine bessere Abgangsgruppe übergeführt werden muss. Aber warum ist das, was intermediär bei der Reaktion des Alkohols mit dem Phosphor**trichlorid** entsteht, eine bessere Abgangsgruppe? Wenn Sie nicht weiterkommen, hilft der Mechanismus der Wittig-Reaktion weiter: Zu Beginn dieser Reaktion wird ein Phosphoniumsalz mit Base versetzt und Sie lernen die Begründung dafür, warum das Salz ein Proton abspaltet und das Ylid bildet. Wenden Sie die gleiche Begründung bei der Reaktion des Alkohols mit dem Phosphor**trichlorid** an!

⁴ Diese Frage wird klar, wenn Sie die Frage 1 richtig beantwortet haben.

Preis unterscheiden. Nehmen Sie grundsätzlich die billigste Sorte! Vergleichen Sie mit dem Preis, den Sie für die Menge des von Ihnen erhaltenen Produkts hätten zahlen müssen, wenn Sie es direkt gekauft hätten. Verwenden Sie eine Tabelle für Ihre Berechnungen. Nennen Sie weitere Kosten, die bei einer betriebswirtschaftlichen Berechnung zusätzlich mit einfließen müssten.

Lit.: Organikum; Gattermann/Wieland Die Praxis des org.Chem., deGruyter

„sustainable development“ Siehe Internet