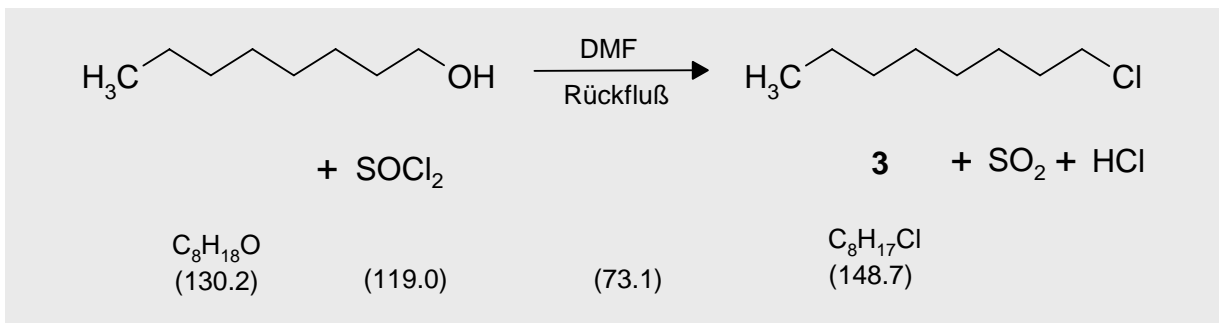


1.1.3 Umsetzung von 1-Octanol mit Thionylchlorid/DMF zu 1-Chloroctan (3)



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

1-Octanol

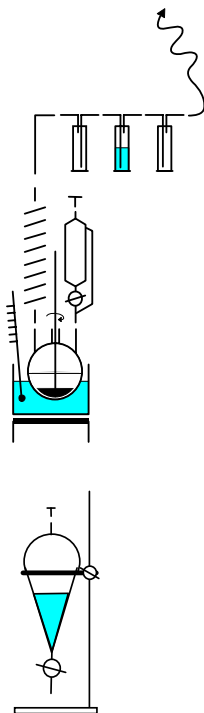
Thionylchlorid

N,N-Dimethylformamid

Sdp. 195 °C, $d = 0.83$ g/ml.

Sdp. 76 °C, $d = 1.64$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen** und reizt die **Atmungsorgane**. Reagiert heftig mit Wasser unter Entwicklung von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff.

DMF, Sdp. 153 °C, $d = 0.95$ g/ml. **Fruchtschädigend.**

**Durchführung**

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Im Abzug wird eine Reaktionsapparatur bestehend aus 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflusskühler aufgebaut. Der Auslass des Rückflusskühlers wird über eine Schlaucholive mit drei in Reihe geschalteten Waschflaschen verbunden. Die mittlere Waschflasche wird zu etwa einem Viertel mit 2 M Natronlauge (\rightarrow **E**₁) gefüllt,¹ die beiden anderen dienen als Sicherheitswaschflaschen (auf den richtigen Anschluss achten!).² Der Ausgang der letzten Waschflasche wird über einen Schlauch direkt hinter die Prallwand des Abzugs gelegt. In der Reaktionsapparatur werden 0.10 mol (13.0 g, 15.7 ml) 1-Octanol und 10 mmol (0.75 g, 0.8 ml) *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt. Dazu tropft man anfangs langsam, später rasch 0.10 mol (11.9 g, 7.25 ml) Thionylchlorid.³ Nach beendeter Zugabe wird noch 4 h unter Rückfluss erhitzt (Badtemperatur ca. 100 °C).

Isolierung und Reinigung

Tropftrichter und Rückflusskühler werden entfernt, eine Destillationsbrücke wird aufgesetzt und das Rohprodukt bei 16–25 hPa abdestilliert. Der Siedepunkt ist bei 70–80 °C zu erwarten. Das Rohdestillat wird in einem kleinen Scheidetrichter nacheinander mit 30 ml Wasser, 30 ml 2 M Natriumhydrogencarbonatlösung und noch zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen (\rightarrow **E**₂) und über wenig Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (\rightarrow **E**₃) wird das Rohprodukt bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Frak-

tionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden ($\rightarrow \mathbf{E}_4$).
Ausbeute an **3**: 60–65%, Sdp. 63 °C/14 hPa, $n_D^{20}=1.4305$.

¹ Wozu dient die Natronlauge?

² Welchen Sinn haben die beiden leeren Waschflaschen?

³ Was ist zu beobachten? Wie kann das Ende der Reaktion erkannt werden?

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Inhalt der Waschflasche \rightarrow Neutralisation, Abwasser.

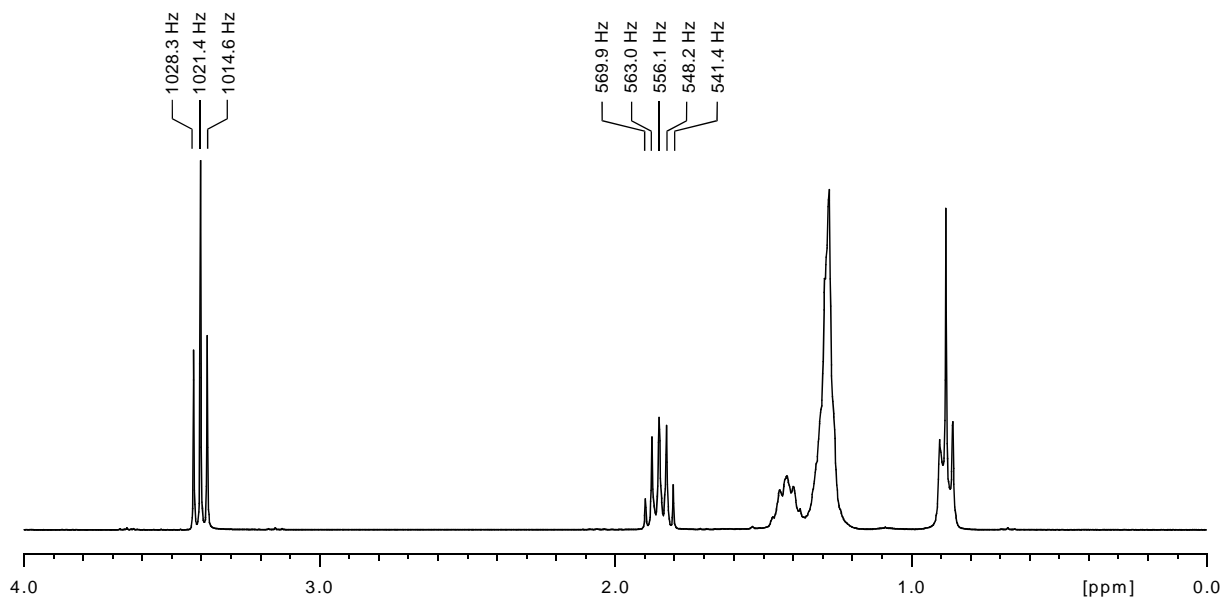
E₂: Wässrige Phasen mit organischen Verunreinigungen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₃: Kontaminiertes Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

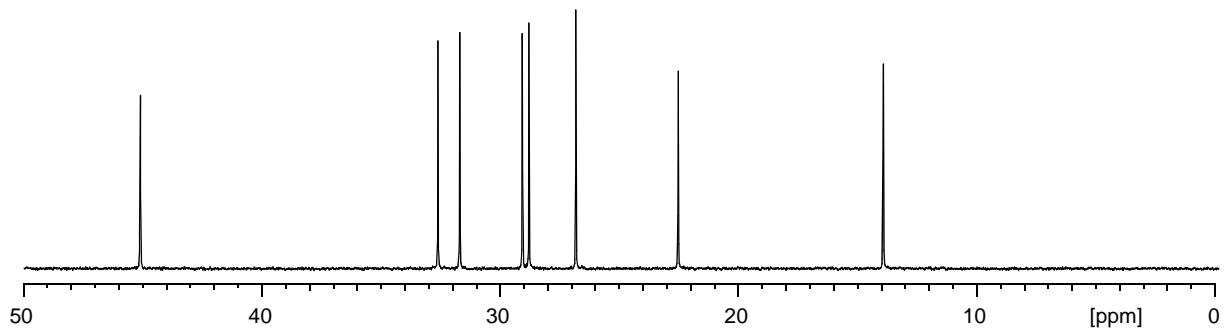
E₄: Verunreinigte Fraktionen und Destillationsrückstand \rightarrow Entsorgung (RHal).

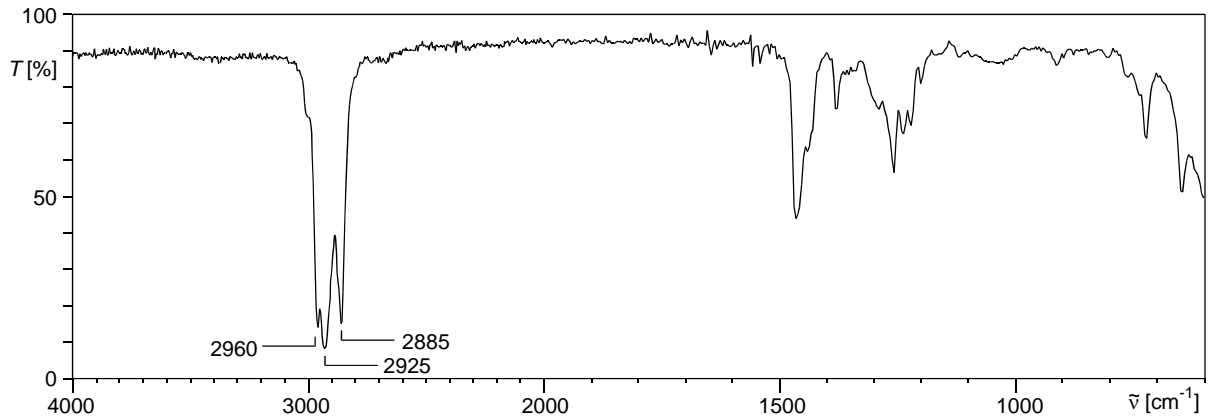
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (3 H), 1.19–1.35 (8 H), 1.35–1.50 (2 H), 1.77 (2 H), 3.52 (2 H).

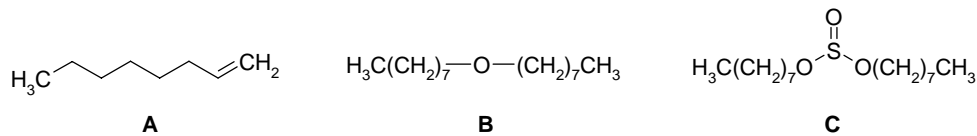


¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **3**: $\delta = 14.06$ (CH₃), 22.63 (CH₂), 26.91 (CH₂), 28.87 (CH₂), 29.15 (CH₂), 31.78 (CH₂), 32.68 (CH₂), 45.13 (CH₂).



IR-Spektrum von 3 (Film):

* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A – C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Umsetzung primärer Alkohole mit stöchiometrischen Mengen Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen DMF stellt die beste Methode zur Synthese primärer Chloralkane dar. Intermediär bildet sich *N,N*-Dimethylformamidchlorid.^[1] Siehe auch [Einführung zu Kap. 1.1](#).

[1] H. Fritz, R. Oehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 749, 159–167.