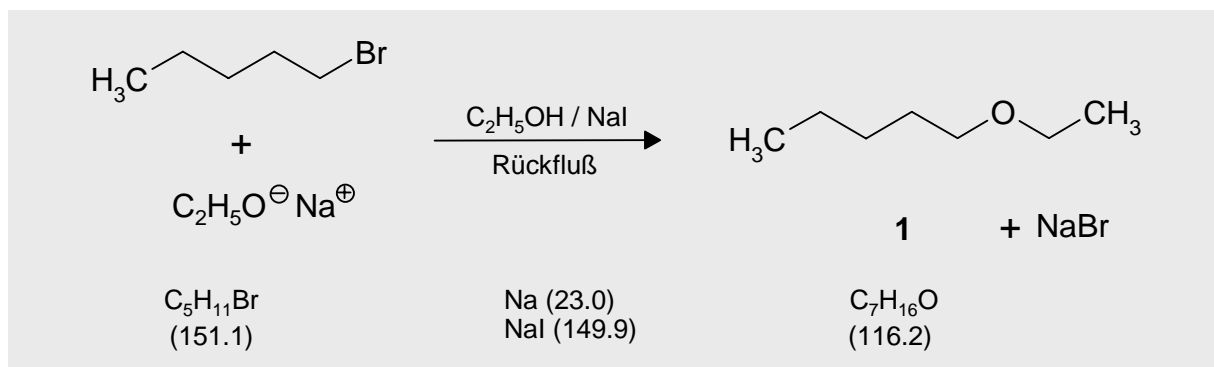


1.2.1 Williamson'sche Ethersynthese: Ethyl-*n*-pentylether (1) aus Natriumethanolat und 1-Brompentan



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

1-Brompentan
Natrium

Sdp. 130 °C, $d = 1.22$ g/ml.

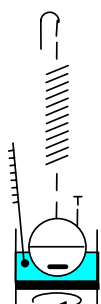
Das Alkalimetall (Schmp. 97.8 °C) reagiert **heftig** mit **Wasser** unter Entwicklung von Wasserstoff. Selbstentzündung ist möglich. Arbeiten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit.

Natriumiodid
Ethanol (wasserfrei)

Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa. Zur Trocknung siehe "Arbeitsmethoden"!

tert-Butylmethylether

Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

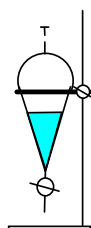
In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Intensivkühler¹ und Trockenrohr wird im Abzug Natriumethanolat durch portionsweise Zugabe von 0.20 mol (4.60 g) Natrium zu 100 ml trockenem Ethanol erzeugt. Das Natrium wird unter Petroleum mit einem Messer von Krusten ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) befreit, zum Abwiegen kurz entnommen und mit Filterpapier getrocknet, um anschließend wieder unter Petroleum in kleine Stücke zerteilt zu werden. Die Zugabegeschwindigkeit wird so bemessen, dass die Wasserstoffentwicklung nicht zu heftig wird und das Ethanol nicht zu stark siedet.

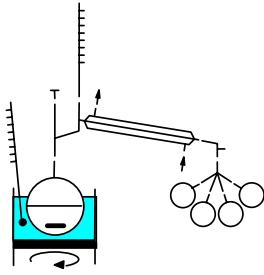
Zu dieser Lösung gibt man 0.12 mol (18.1 g, 14.8 ml) 1-Brompentan, 50 mg Natriumiodid² und erhitzt in einem Ölbad bei 85 °C über Nacht unter Rückfluss.

Isolierung und Reinigung

Das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in 500 ml Wasser und schüttelt dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether aus ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Die vereinigten organischen Phasen werden noch dreimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt³ ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und danach über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Absaugen vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert⁴ ($\rightarrow \mathbf{E}_4$).





Der Destillationsrückstand wird bei Normaldruck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden ($\rightarrow \mathbf{E}_5$). Ausbeute an **1**: 60–70%, Sdp. 118 °C, $n_D^{20}=1.3927$.

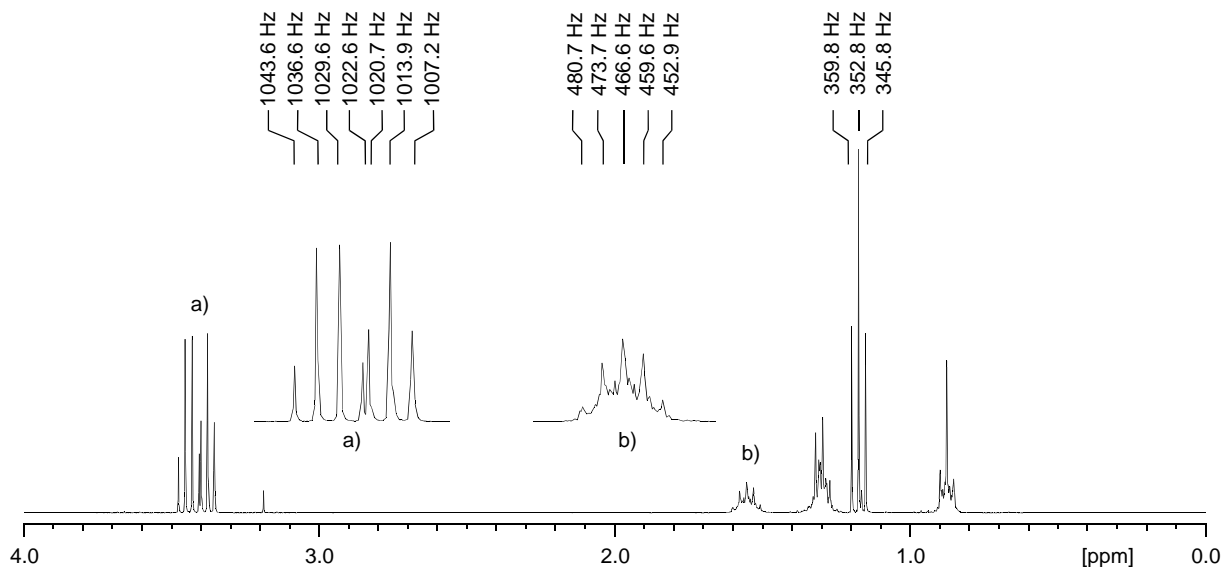
- 1 Weshalb ein Intensivkühler?
- 2 Wozu dient das Natriumiodid?
- 3 Was wird hier entfernt?
- 4 Warum muss das Solvens vorsichtig abdestilliert werden?

Hinweise zur Entsorgung (E)

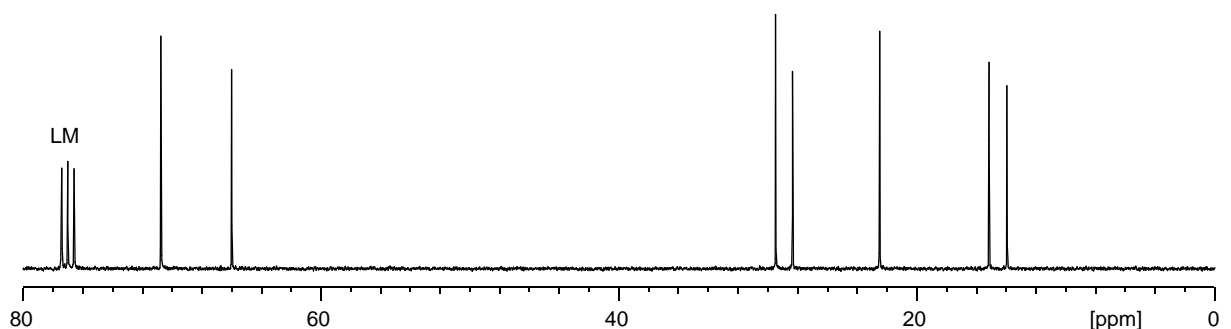
- E**₁: Natrium-Reste \rightarrow Entsorgung: siehe [Buch, Kap. 0.2](#) oder "Arbeitsmethoden".
E₂: Wässrige, ethanolische Lösung von Natriumhydroxid, Natriumbromid und Natriumiodid mit Spuren organischer Verbindungen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₃: Kontaminiertes Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Lösungsmittel mit Nebenprodukt \rightarrow Entsorgung (RH).
E₅: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

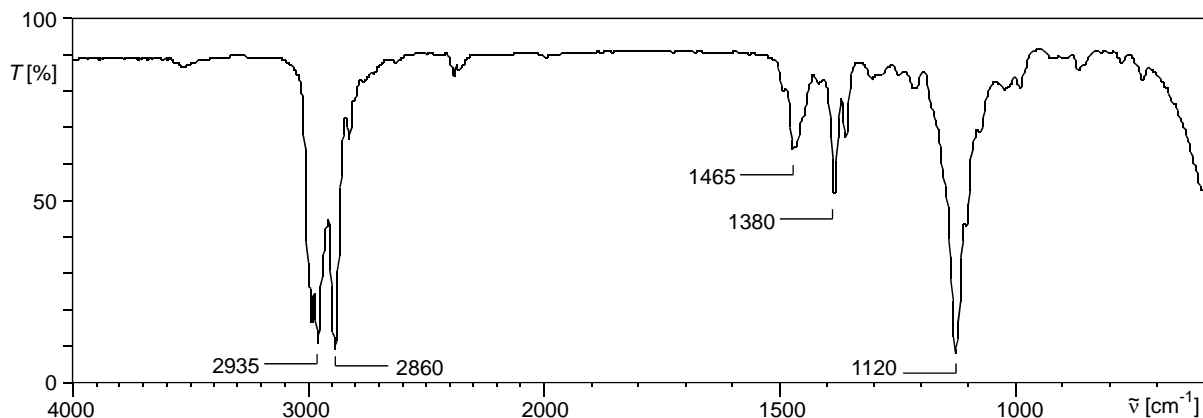
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (3 H), 1.17 (3 H), 1.24–1.38 (4 H), 1.55 (2 H), 3.38 (2 H), 3.44 (2 H).

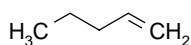
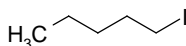


¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **1**: $\delta = 13.99$ (CH₃), 15.20 (CH₃), 22.55 (CH₂), 28.38 (CH₂), 29.51 (CH₂), 66.01 (CH₂), 70.76 (CH₂).



IR-Spektrum von 1 (Film):

* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B**

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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die *Williamson'sche* Ethersynthese ist eine allgemeine Methode zur Darstellung symmetrischer, insbesondere aber unsymmetrischer aliphatischer und gemischt aliphatisch-aromatischer Ether.^[1,2] Da Eliminierungsreaktionen als Konkurrenz auftreten können, ist bei der Synthese eines gemischten Ethers darauf zu achten, welches der beiden möglichen Halogenalkane leichter eine Eliminierungsreaktion eingehen kann.

[1] E. Staude, F. Patat in *The Chemistry of the Ether Linkage*, Hrsg. S. Patai, J. Wiley & Sons, New York **1967**, S. 446–450, S. 460–468.

[2] a) Methylether von Zuckern: E.S. West, R.F. Holden in *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 800–803; b) Phenoether: G.N. Vyas, N.M. Shah in *Organic Syntheses Coll. Vol. 4* (Hrsg. N. Rabjohn), J. Wiley & Sons, New York, **1963**, S. 836–838.