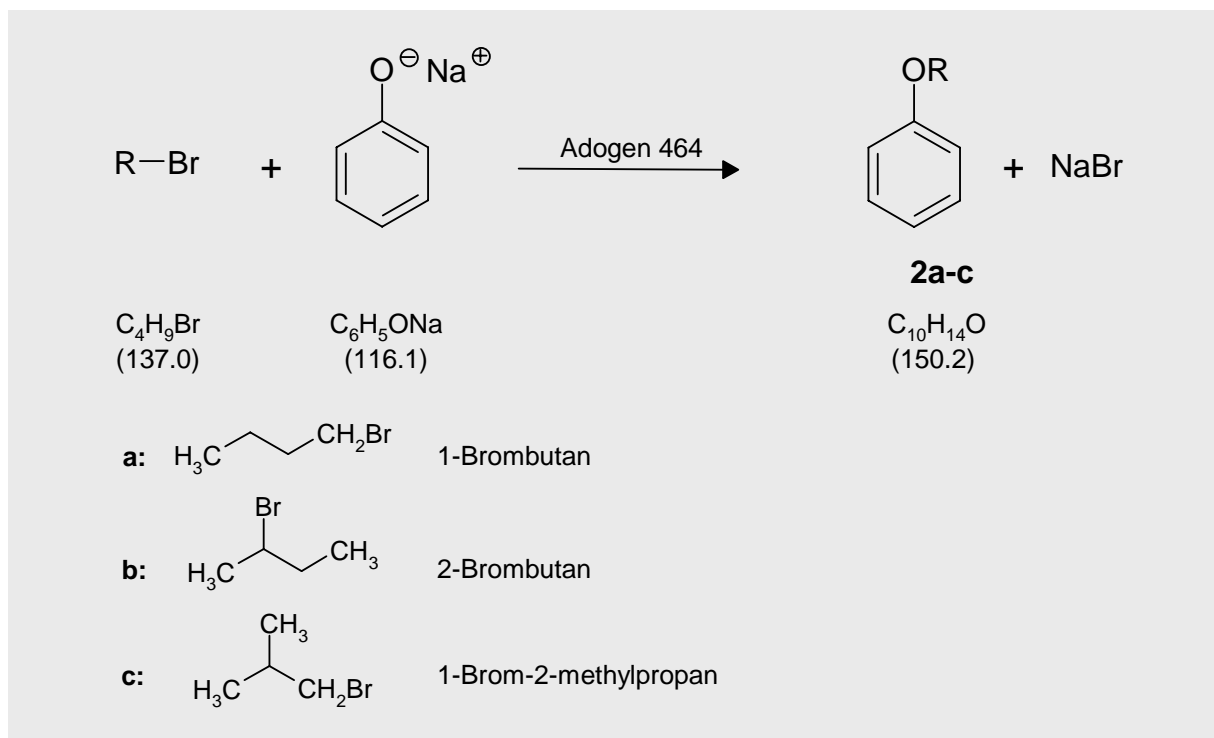


1.2.2 Williamson'sche Ethersynthese: Isomere Butyl-phenylether (2a–c) aus Natriumphenolat und den isomeren Brombutanen



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

a: 1-Brombutan

Sdp. 102 °C, $d = 1.28 \text{ g/ml}$.

b: 2-Brombutan

Sdp. 91 °C, $d = 1.26 \text{ g/ml}$.

c: 1-Brom-2-methylpropan

Sdp. 91 °C, $d = 1.27 \text{ g/ml}$.

Phenol

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (94.1), Schmp. 43 °C Sdp. 182 °C. Phenol verursacht **Verätzungen, giftig, Hautresorption**.

Adogen 464 (Aliquat 336)

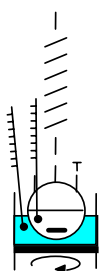
technisches Methyltrioctylammonium-chlorid ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$, 404.2), Phasentransfer-Katalysator.

Natriumhydroxid

NaOH (40.0). Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

tert-Butylmethylether

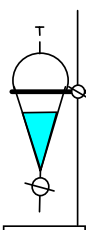
Sdp. 55 °C, $d = 0.74 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

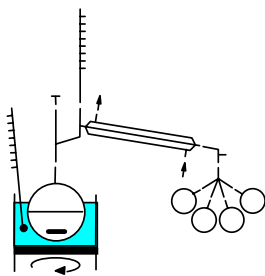
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100 ml 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Innenthermometer werden 0.10 mol (4.00 g) Natriumhydroxid und 0.10 mol (9.41 g) Phenol in 25 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 0.12 mol (16.4 g) Brombutan¹ (**a**, **b**, oder **c**) und 0.5 g Adogen 464 wird unter Rückfluss (Badtemperatur 110–120 °C) und kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis entnommene Proben (hängender Tropfen an einem Glasstab) keine basische Reaktion gegen Universalindikatorpapier mehr zeigen (etwa 2–5 Stunden).²



Isolierung und Reinigung

Man versetzt das erhaltene Reaktionsgemisch mit 50 ml *tert*-Butylmethylether und trennt in einem Scheidetrichter die wässrige Phase ab (→ **E**₁). Die organische Phase wird mit 20 ml 5proz. Natronlauge,³



dann mit 20 ml Wasser gewaschen (\rightarrow **E**₁) und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel (\rightarrow **E**₂) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der ölige Rückstand 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 Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden (\rightarrow **E**₃).

Ausbeute an **2a**: 60–70%, Sdp. 85–87 °C/16 hPa, n_D^{20} =1.4969; Ausbeute an **2b**: 50–60%, Sdp. 76–78 °C/16 hPa, n_D^{20} =1.4926; Ausbeute an **2c**: 35–40%, Sdp. 83–85 °C/16 hPa, n_D^{20} =1.4932.

¹ Man erläutere die angewandten Molverhältnisse.

² Man protokolliere die Innentemperatur der siedenden Mischung im Verlauf der Reaktion! Deutung?

³ Welchen Zweck erfüllt diese Operation?

Hinweise zur Entsorgung (E)

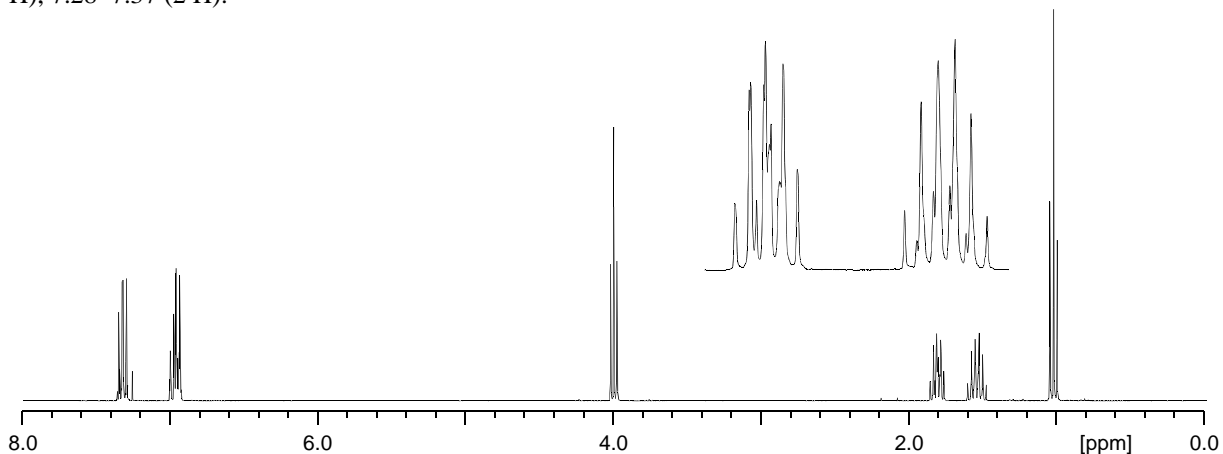
E₁: Wässrige, basische Lösung mit organischen Verbindungen \rightarrow Neutralisation \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Kontaminiertes Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

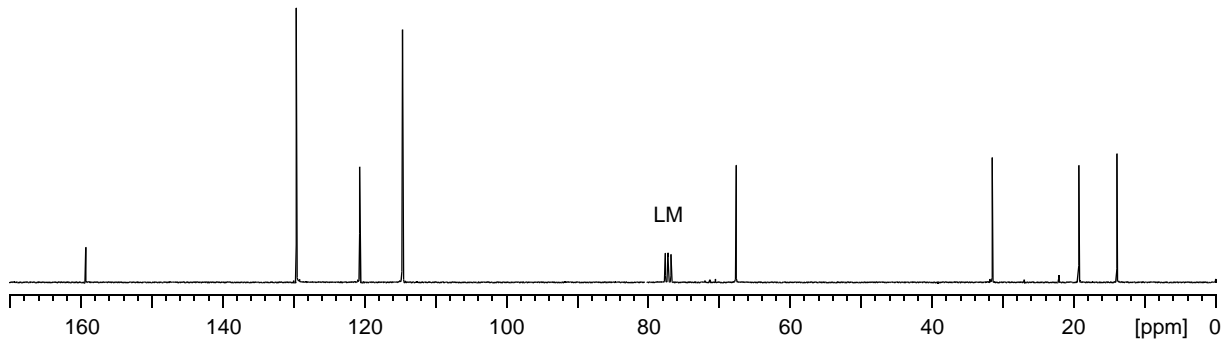
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RHal).

Auswertung des Versuchs

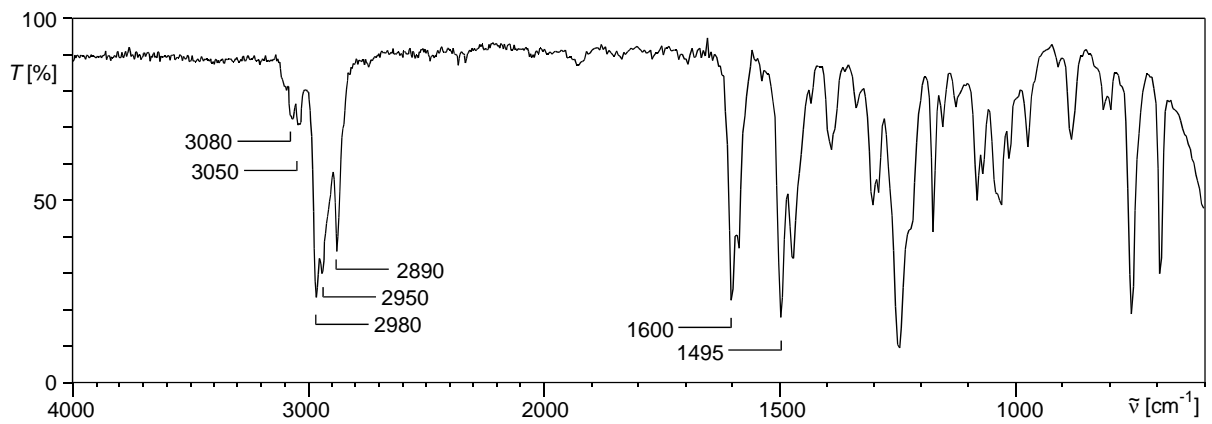
¹H-NMR-Spektrum von **2a** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (3 H), 1.55 (2 H), 1.82 (2 H), 4.01 (2 H), 6.92–7.01 (3 H), 7.28–7.37 (2 H).



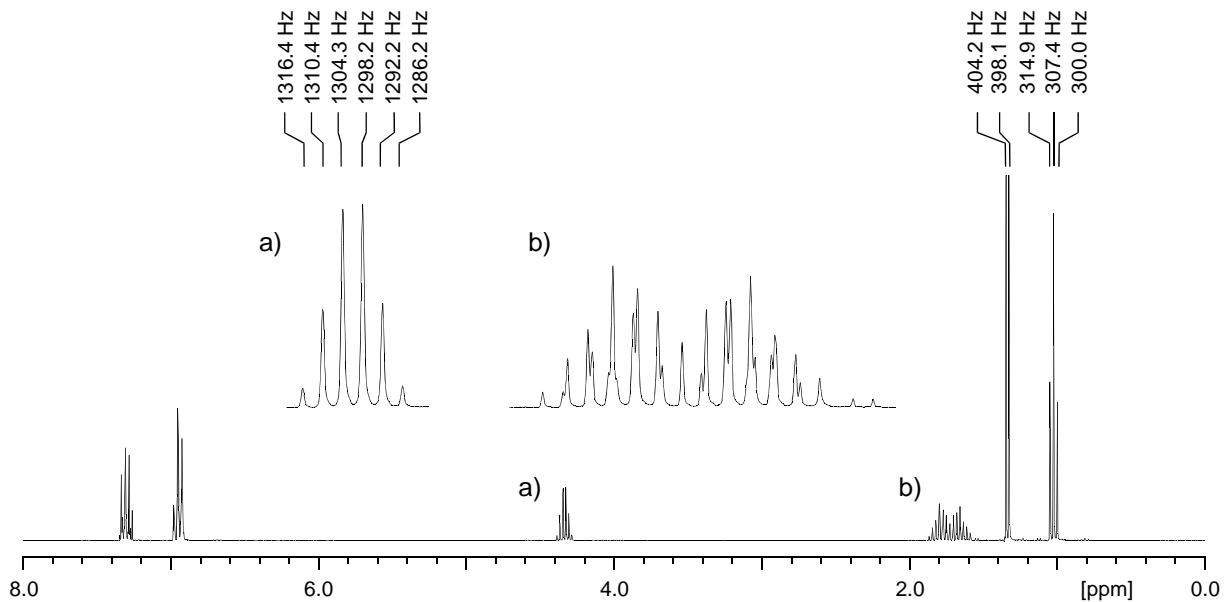
^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **2a**: $\delta = 14.00$ (CH_3), 19.40 (CH_2), 31.50 (CH_2), 67.62 (CH_2), 114.58 (CH), 120.56 (CH), 129.52 (CH), 159.26 (C).



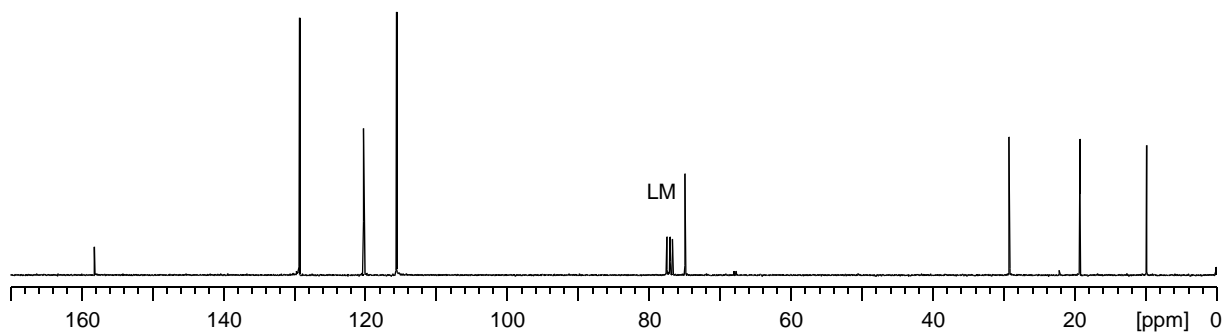
IR-Spektrum von **2a** (Film):



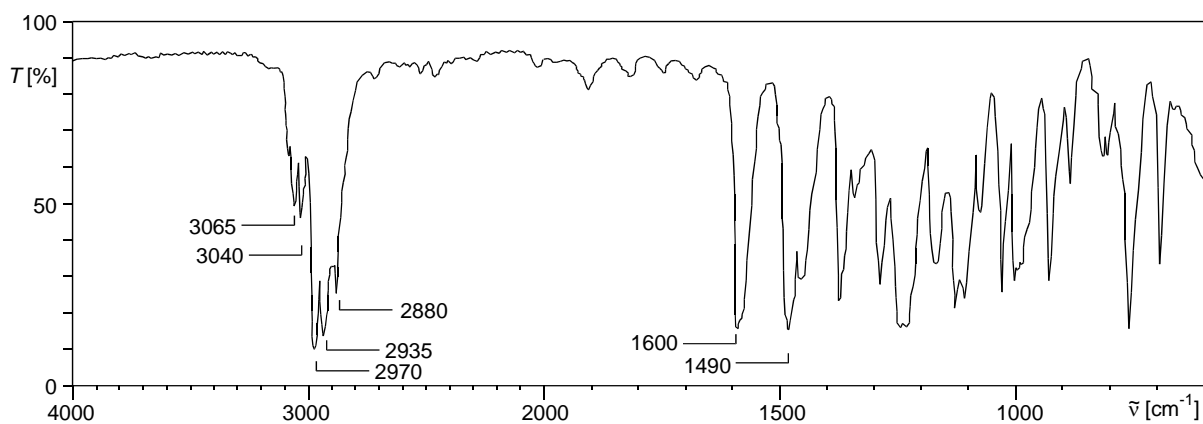
^1H -NMR-Spektrum von **2b** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ (3 H), 1.33 (3 H), 1.53–1.88 (2 H), 4.33 (1 H), 6.90–6.99 (3 H), 7.26–7.35 (2 H).



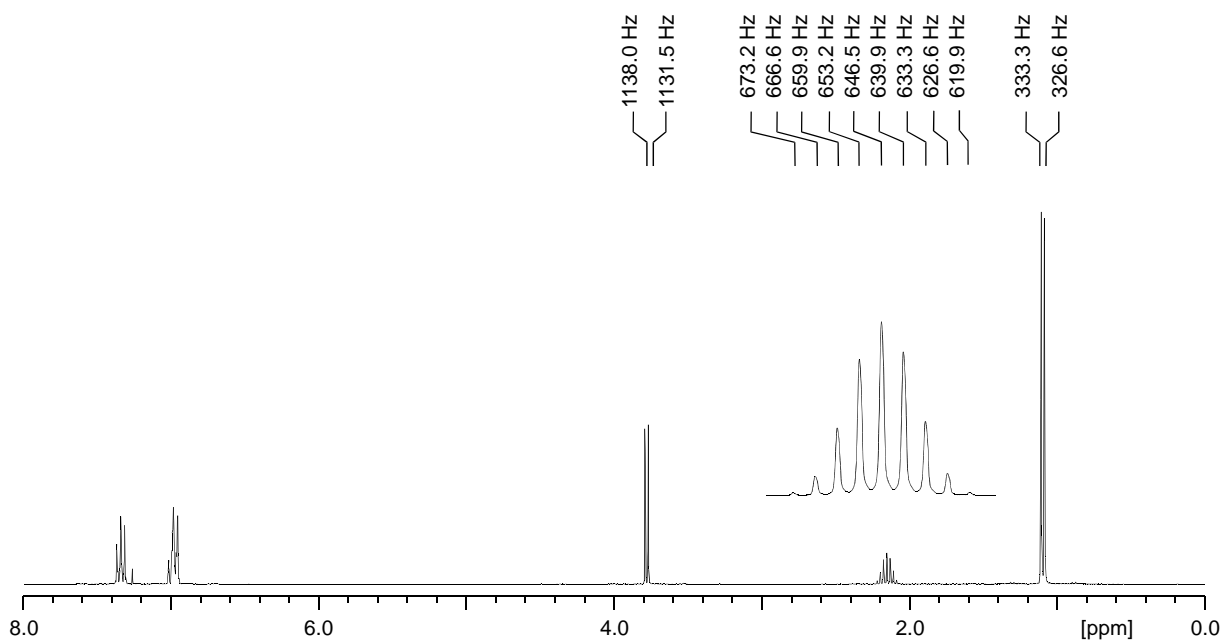
^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **2b**: $\delta = 9.85$ (CH_3), 19.29 (CH_3), 29.23 (CH_2), 74.90 (CH), 115.90 (CH), 120.4 (CH), 129.6 (CH), 158.25 (C).



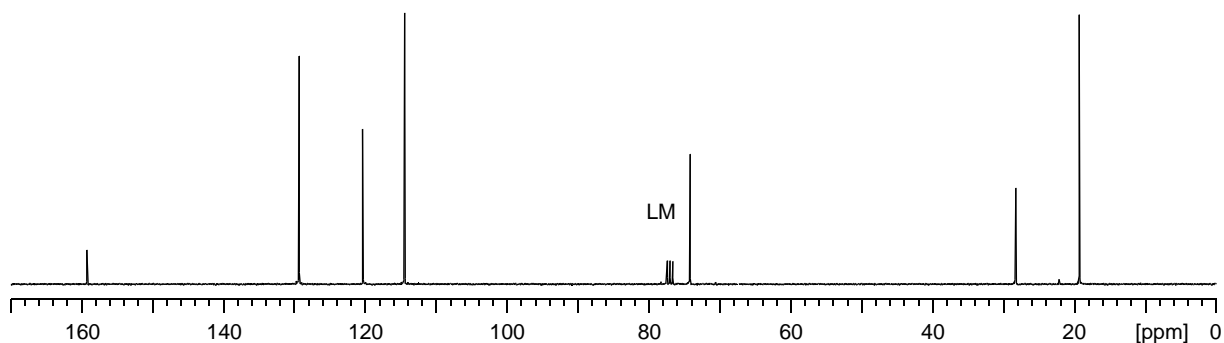
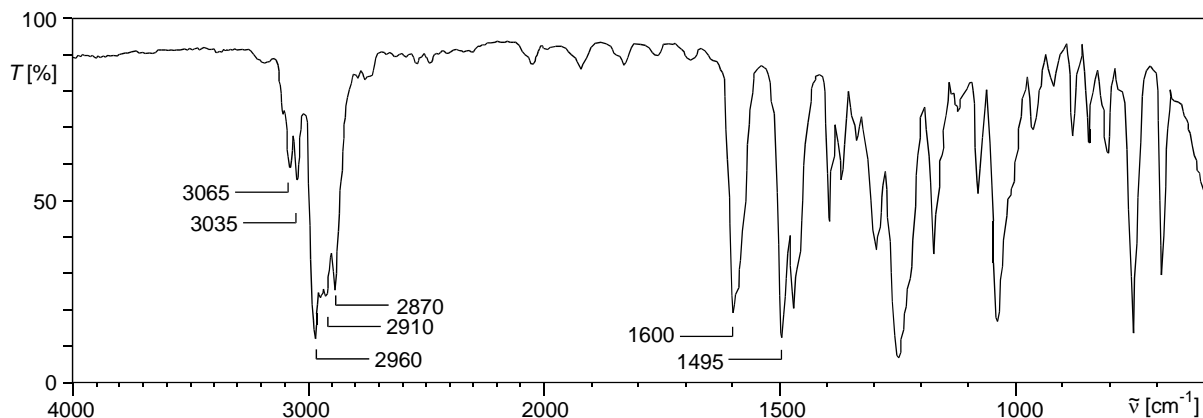
IR-Spektrum von **2b** (Film):



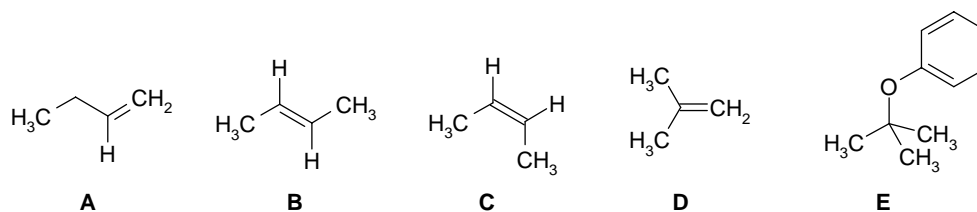
^1H -NMR-Spektrum von **2c** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (6 H), 2.15 (1 H), 3.78 (2 H), 6.93–7.03 (3 H), 7.29–7.38 (2 H).



^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **2c**: $\delta = 19.29$ (CH_3), 28.30 (CH), 74.26 (CH_2), 114.51 (CH), 120.42 (CH), 129.39 (CH), 159.28 (C).

**IR-Spektrum von 2c (Film):**

* Formulieren Sie die zu **2a–2c** führenden Reaktionsmechanismen.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Gemischt aromatisch-aliphatische Ether lassen sich allgemein durch nucleophile Substitution in wässrigem, basischen Medium unter Phasentransfer-Katalyse aus Phenolen und Halogenalkanen herstellen.^[1–4] Als Konkurrenzreaktion können Eliminierungen die Ausbeute mindern, dies ist besonders bei sekundären Alkoholen zu erwarten.

[1] E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Aufl., VCH Weinheim, **1993**.

[2] W.P. Weber, G.W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, New York **1977**.

[3] C.M. Stark, C. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**.

[4] W.E. Keller, *Phase-Transfer-Reactions*, Fluka Compendium Vol. 3, G. Thieme, Stuttgart **1992**.