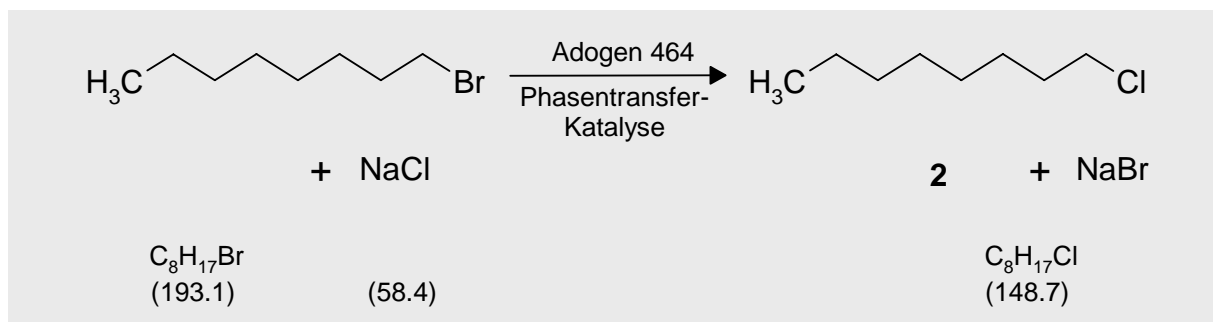


1.4.2 Umsetzung von 1-Bromooctan mit wässriger Natriumchloridlösung unter Phasentransfer-Katalyse zu 1-Chlorooctan (2)



Arbeitsmethoden: Destillation, Gaschromatographie

Chemikalien

1-Bromooctan

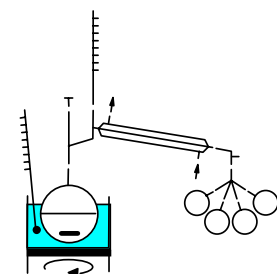
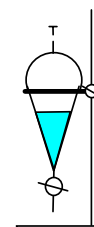
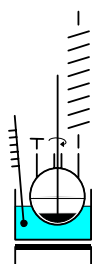
Adogen 464 (Aliquat 336)

tert-Butylmethylether

Sdp. 201 °C, $d = 1.11 \text{ g/ml}$.

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

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



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler gibt man 0.10 mol (19.3 g, 17.4 ml) 1-Bromooctan, die Lösung von 0.40 mol (23.4 g) Natriumchlorid¹ in 70 ml Wasser und 5.0 mmol (2.02 g) Adogen 464.² Anschließend rührt man mit ca. 500 Umdrehungen/min und erhitzt zum schwachen Sieden (Badtemperatur 110–120 °C). Nach 5 h kann die Umsetzung abgebrochen werden.

Isolierung und Reinigung

Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und mit 30 ml *tert*-Butylmethylether versetzt. Man schüttelt vorsichtig um und trennt die Phasen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die organische Phase wird mit 30 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Absaugen vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel bei Normaldruck am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der ölige Destillationsrückstand wird 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 ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Ausbeute an **2**: 70–80%, Sdp. 63 °C/14 hPa, $n_D^{20} = 1.4310$.

¹ Weshalb ein Überschuss?

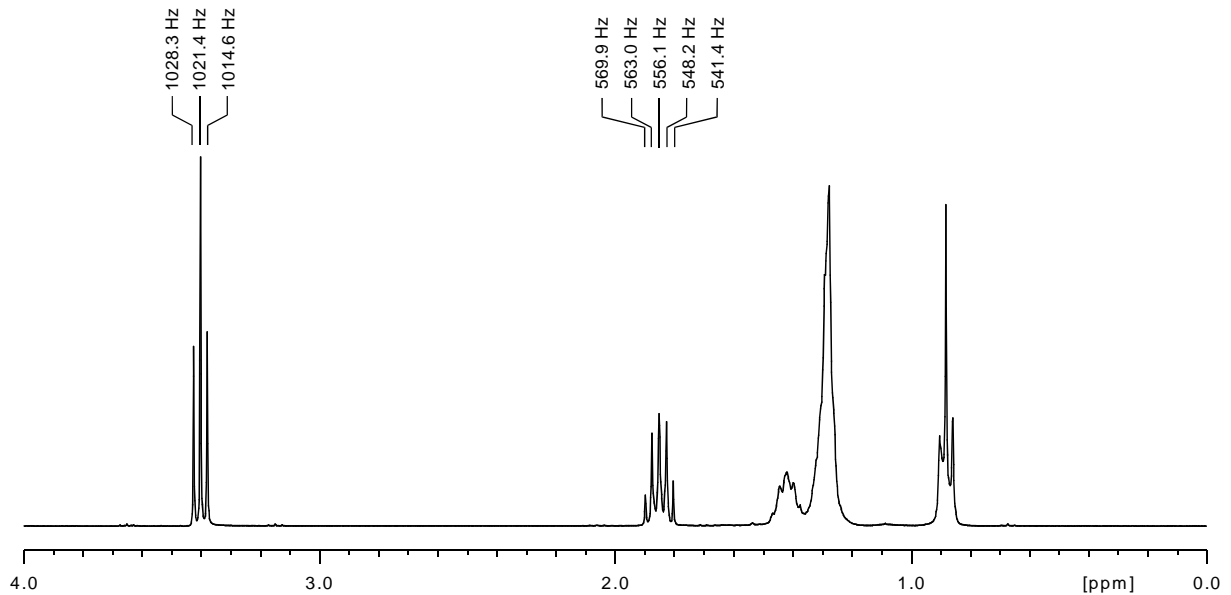
² Wozu dienen diese Ammoniumsalze?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

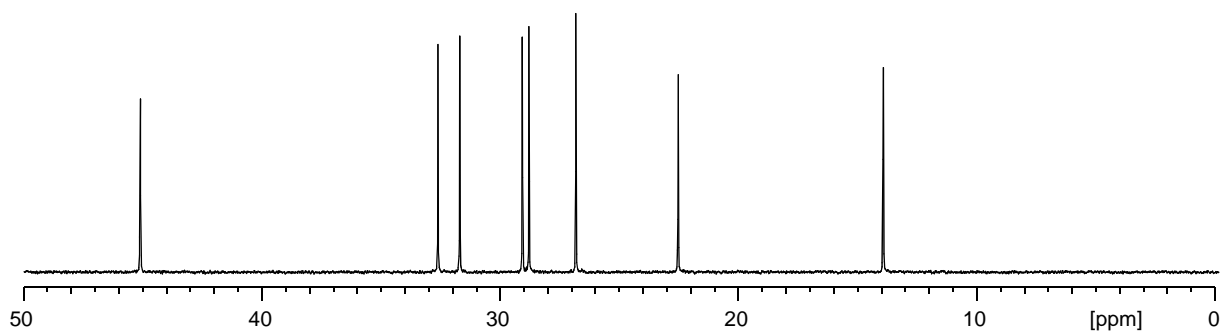
- E₁:** Wässrige halogenhaltige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RHal).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

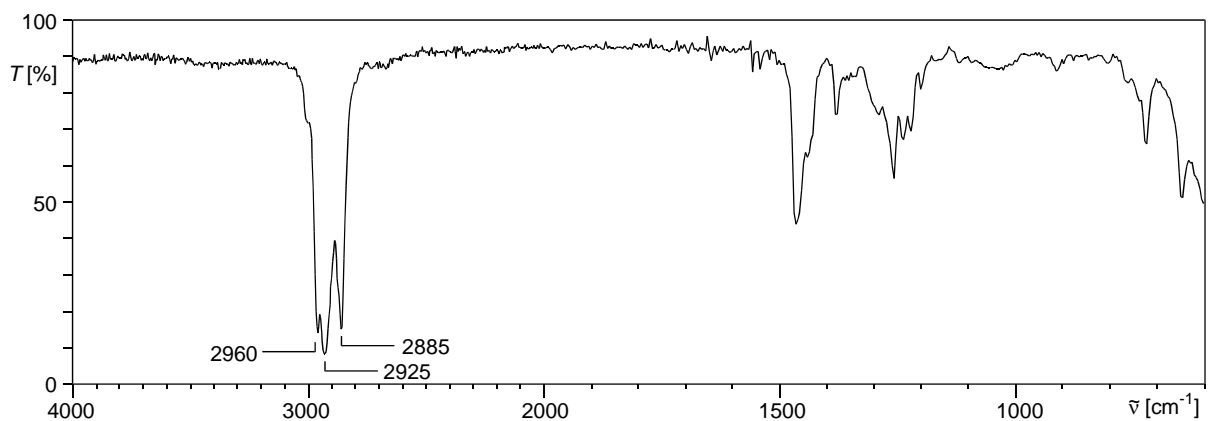
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (3 H), 1.19–1.35 (8 H), 1.35–1.50 (2 H), 1.77 (2 H), 3.52 (2 H).



¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **2**: δ = 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 **2** (Film):



Gaschromatographische Auswertung

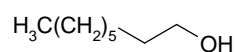
Gaschromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes: Während der Reaktion werden in Abständen von 60 min Proben (etwa 1 Tropfen) entnommen. Diese (nummerierten!) Proben werden unmittelbar nach der Entnahme mit jeweils 3 ml Ether (*tert*-Butylmethylether) versetzt, die Reagenzgläser mit einem Gummistopfen verschlossen und kurz durchgeschüttelt. Die etherische Phase wird mit einer Tropfpipette abgesaugt und in frische (nummerierte!) Präparatgläser gegeben. Die auf diese Weise erhaltenen Proben in etherischer Lösung werden gaschromatographisch analysiert (gaschromatographische Bedingungen: Säule 2 m, 10% XE-60 auf Chromosorb 60/80 mesh; Säulentemperatur 140 °C, Injektortemperatur 190 °C).

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgt durch einen mit dem Geräteschreiber gekoppelten Integrator. Unter der vereinfachenden Annahme eines Flächenfaktors von 1 werden die Molenbrüche von Edukt und Produkt bestimmt und gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

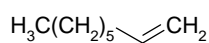
Zur Reinheitskontrolle untersuche man eine Probe des isolierten Produktes gaschromatographisch. Außerdem vergleiche man die isolierte Ausbeute mit dem gaschromatographischen Umsatz.

* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

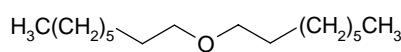
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



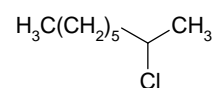
A



B



C



D

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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Substitution des in wässriger Lösung stärkeren Nucleophils Bromid durch das schwächere Chlorid gelingt unter Phasentransfer-Katalyse. Zur Phasentransfer-Katalyse siehe:

[1] E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, „*Phase transfer catalysis*“, 3. ed. VCH Weinheim, **1993**.