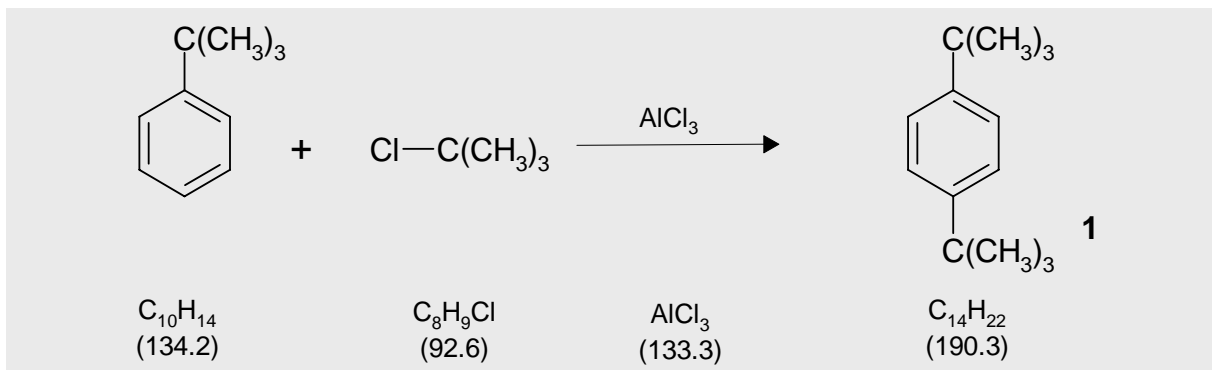


### 7.3.1 Friedel-Crafts-Alkylierung von *tert*-Butylbenzol mit einem Äquivalent *tert*-Butylchlorid zu 1,4-Di-*tert*-butylbenzol (1)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

#### Chemikalien

*tert*-Butylbenzol  
*tert*-Butylchlorid  
 Aluminiumchlorid  
*tert*-Butylmethylether  
 Methanol

Sdp. 169 °C,  $d = 0.87$  g/ml.

Sdp. 51 °C,  $d = 0.84$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 530 hPa.

Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

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

Sdp. 64 °C,  $d = 0.79$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 128 hPa. **Giftig**.

#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem trockenem 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer, aufgesetztem Trockenrohr mit Gasableitung und Kunststoff-Schliffstopfen werden 100 mmol (13.4 g, 15.4 ml) *tert*-Butylbenzol und 90.0 mmol (8.35 g, 10.0 ml) *tert*-Butylchlorid im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren gibt man in 4 Portionen im Abstand von je zwei Minuten insgesamt 7.0 mmol (0.93 g) frisches, wasserfreies Aluminiumchlorid zu (in einem verschlossenem Gläschen abwiegen). Das Reaktionsgemisch wird fest, das Kühlbad wird entfernt.

#### Isolierung und Reinigung

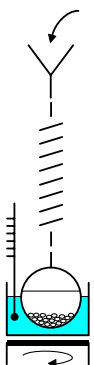
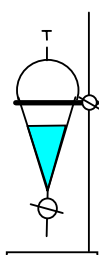
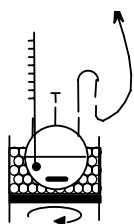
Zum Reaktionsgemisch gibt man 50 g fein zerstoßenes Eis und 20 ml Wasser, überführt in einen Scheidetrichter und extrahiert zweimal mit je 40 ml *tert*-Butylmethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml Wasser ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ) gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ). Der farblose Rückstand erstarrt beim Abkühlen und wird im Vakuum getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

Methanol (Sdp. 64 °C, DK 18.9) ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ )

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6) ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ )

Cyclohexan (Sdp. 80, DK 2) ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ )



Zur Reinigung wird aus Methanol ( $\rightarrow$  **E**<sub>3</sub>) umkristallisiert, auf einem Büchnertrichter lufttrocken gesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 50–60%, Schmp. 76–77°C.

### Hinweise zur Entsorgung (E)

**E**<sub>1</sub>: Wässrige, halogenhaltige Phasen: Neutralisation  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

**E**<sub>2</sub>: Kontaminiertes Trockenmittel  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

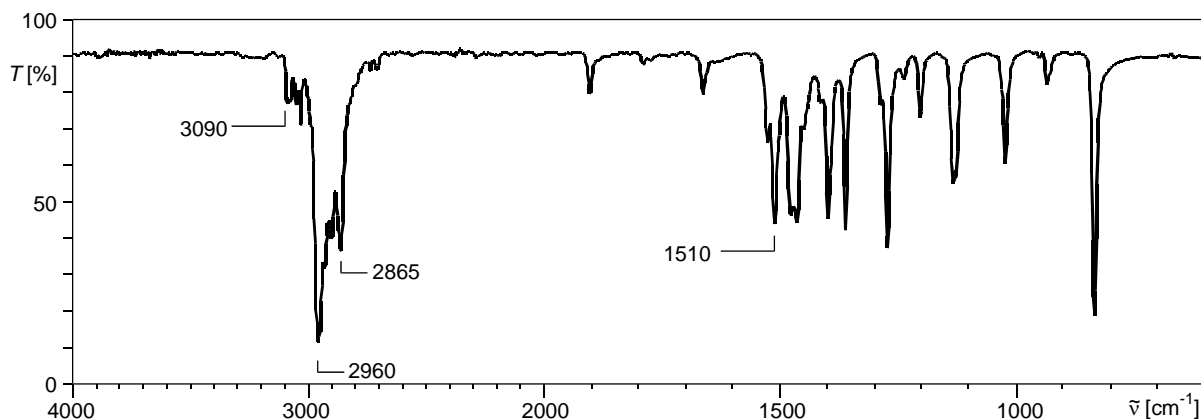
**E**<sub>3</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel und Mutterlaugen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

### Auswertung des Versuchs

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.37 (18 H), 7.38 (4 H).

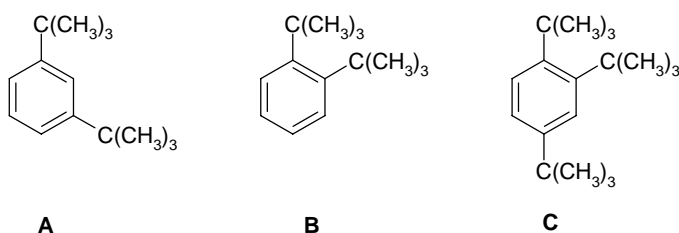
<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.47 (CH<sub>3</sub>), 34.30 (C), 124.95 (CH), 148.05 (C).

IR-Spektrum von **1** (KBr):



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

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. Welche Argumente sprechen gegen **B** und **C**?

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die *Friedel-Crafts*-Alkylierung ist eine universelle elektrophile aromatische Substitution. Die Reaktion ist reversibel, so dass die Orientierungsregeln für die Zweitsubstitution nur bedingt gelten. Das Produkt **1** wird unter kinetischer Kontrolle gebildet und entspricht den Regeln für die Zweitsubstitution, es kristallisiert während der Reaktion aus und wird damit einer weiteren Alkylierung und Isomerisierung (siehe Versuch 7.3.2) entzogen.