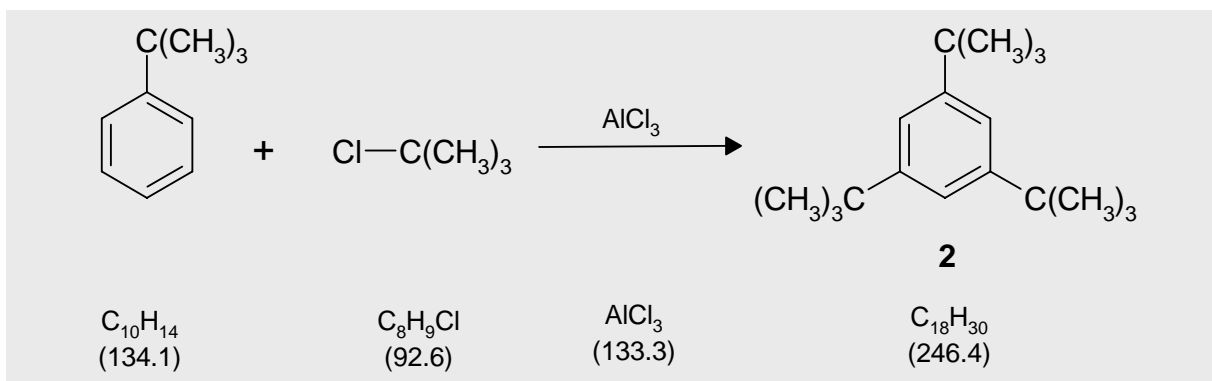


7.3.2 Friedel-Crafts-Alkylierung von *tert*-Butylbenzol mit überschüssigem *tert*-Butylchlorid zu 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol (2)



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.**

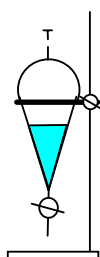
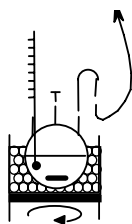
Durchführung

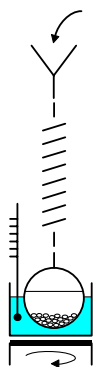
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem trockenen 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer, aufgesetztem Trockenrohr mit Gasableitung und Kunststoff-Schliffstopfen werden 50.0 mmol (6.71 g, 7.7 ml) *tert*-Butylbenzol und 0.48 mol (44.4 g, 53 ml) *tert*-Butylchlorid vorgelegt und in einem Kühlbad auf -40°C abgekühlt. Unter Rühren gibt man 25.0 mmol (3.30 g) frisches, wasserfreies Aluminiumchlorid (in einem verschlossenen Gläschen abwiegen) in kleinen Portionen so zu, dass die Innentemperatur nicht steigt. Nach jeder Zugabe von Aluminiumchlorid ist die Apparatur sofort wieder zu verschließen. Man rührt noch 15 min bei -40°C und weitere 2 h bei -10°C .

Isolierung und Reinigung

Man gießt die noch kalte Reaktionsmischung auf 200 g fein zerstoßenes Eis und spült den Kolben mit 50 ml *tert*-Butylmethylether aus. Es wird im Scheidetrichter ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet (wässrige Phase $\rightarrow \mathbf{E}_1$). Das Trockenmittel wird abfiltriert ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Der kristalline Rückstand wird mit 10 ml kaltem Methanol verrührt, auf -20°C abgekühlt und abgesaugt. Nach dem Trocknen im Exsikkator bestimme man Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.





Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Methanol (Sdp. 64 °C, DK 18.9) (→ **E₄**)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6) (→ **E₄**)
- Cyclohexan (Sdp. 80, DK 2) (→ **E₄**)

Zur Reinigung wird aus Methanol (→ **E₄**) umkristallisiert, auf einem Büchnertrichter lufttrocken gesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 65–75%, Schmp. 72–73°C.

Hinweise zur Entsorgung (E)

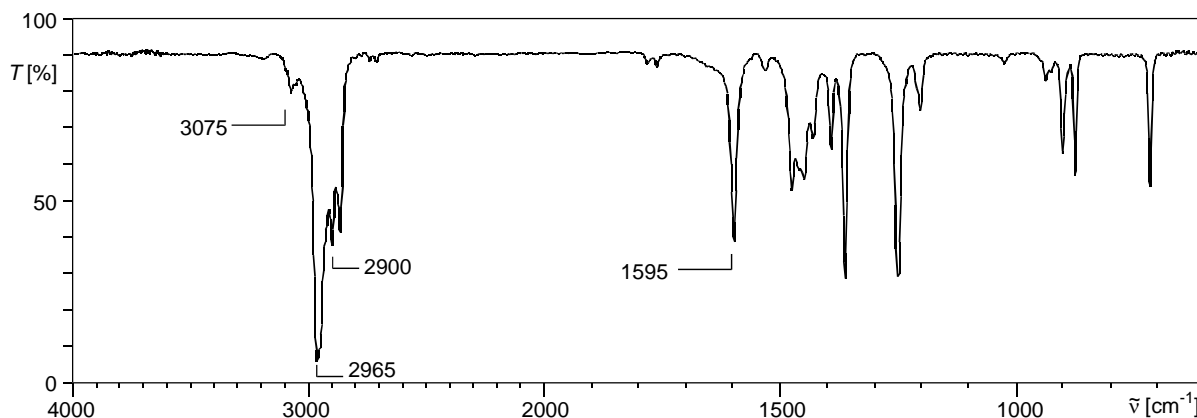
- E₁**: Wässrige, saure Phasen: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E₂**: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₃**: Abdestilliertes Lösungsmittel mit *tert*-Butylchlorid → Entsorgung (RHal).
- E₄**: Mutterlaugen der Umkristallisation → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (27 H), 7.33 (3 H).

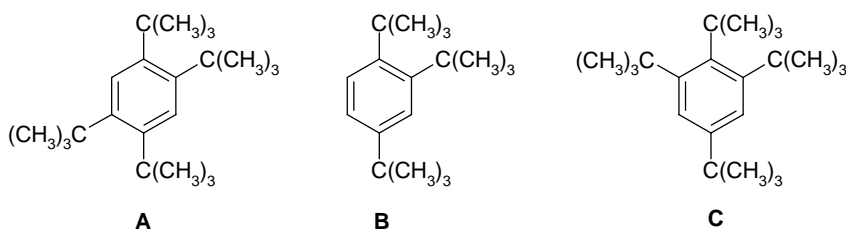
¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 31.68 (CH₃), 35.07 (C), 119.55 (CH), 149.99 (C).

IR-Spektrum von **2** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus. Diskutieren Sie die *meta*-Substitution.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen mit den intermediär gebildeten σ -Komplexen. Welche Substitutionen sind kinetisch, welche thermodynamisch kontrolliert? Unter welchen Voraussetzungen gelten die Orientierungsregeln der aromatischen Substitution?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die *Friedel-Crafts*-Alkylierung gelingt grundsätzlich mit allen Alkylhalogeniden, die Alkylhalogenide können dabei allerdings einer Umlagerung unterliegen. Die *Friedel-Crafts*-Alkylierung ist reversibel. Unter den in diesem Versuch gewählten Bedingungen bleibt das Produkt der kinetischen Kontrolle (siehe [Versuch 7.3.1](#)) in Lösung. Bereits unter den sehr milden Bedingungen erfolgt eine weitere Alkylierung und Isomerisierung zu **2**, dem Produkt der thermodynamischen Produktkontrolle.