

## Umsetzung isomerer Butanole mit Halogenwasserstoffsäuren

Reaktionstyp: Nukleophile Substitution am gesättigten C-Atom

### Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Teil 3: Vorbereitende Vakuumdestillation

### Geräte:

Standardgeräte, Teil 3: Manometer, „Spinne“ o.ä.

### Ansatz:

Teil 1:

- konz. Salzsäure (75 mL)
- Zinkchlorid, wasserfrei (34 g)
- *n*-Butanol (15 g)
- Schwefelsäure (2.5 mL)
- Natriumhydrogencarbonat
- Calciumchlorid

Teil 2:

- *t*-Butanol (37 g),
- konz. Salzsäure (120 mL)
- Natriumhydrogencarbonat
- Calciumchlorid

### Ansatz:

Teil 3:

- *n*-Butanol (18 mL)
- Phosphortribromid (7 mL)
- Schwefelsäure (10 mL)
- Kaliumcarbonat (2 g)

### Warnhinweise:

Mit konz. Schwefelsäure sollte nicht im Schütteltrichter ausgeschüttelt werden! Phosphortribromid und Zinkchlorid sind ätzend, bei dem erstgenannten auch die Dämpfe.

*n*-Butanol ist gesundheitsschädlich und hautreizend. *t*-Butanol ist gesundheitsschädlich und leicht entzündlich. Alle Produkte sind leicht entzündlich.

Das Produkt aus Teil 3 ist ferner hautreizend.

### Hinweise:

- „konz.“ Salzsäure hat einen Gehalt von 37% Chlorwasserstoff.
- Beachten Sie, dass alle darzustellenden Produkte sich mit Wasser zersetzen (*Warum? Welche besonders schnell?*). Alle Versuche dürfen daher nur an den

Stellen unterbrochen werden, an denen das aus der Reaktionsmischung abgetrennte Rohprodukt nicht mehr dem Kontakt mit Wasser ausgesetzt ist.

- Da bei den hier durchgeführten Versuchen nur sehr kleine Substanzmengen umgesetzt werden, wäre das wiederholte Ausschütteln im Scheidetrichter viel zu verlustreich. Bei den durchzuführenden Waschoperationen wird daher besser im Rundkolben, bei sehr kleinen Mengen auch im Spitzkolben gründlich geschüttelt oder noch besser verrührt. Nach dem Absetzen der Phasen wird die jeweilige Phase herauspipettiert. Wenn Sie Schwierigkeiten haben, die Phasengrenze zu erkennen (*Woran kann das liegen?*): Überlegen Sie, wie Sie die wässrige Phase markieren können, z.B. durch Anfärben (*Womit?*). Vergewissern Sie sich nach jedem Waschen, welche Phase das Produkt enthält! (*Die Reihenfolge der Phase kann sich bei mehrmaligem Waschen vertauschen! – Warum?*).
- Mit der im Praktikum üblichen „Sandwich-Technik“ können von den Produkten kaum IR-Spektren aufgenommen werden, weil diese wegen ihrer hohen Flüchtigkeit insbesondere durch die Erwärmung durch das IR-Licht dabei binnen Sekunden verdunsten.

### Ausführung:

#### Teil 1: Umsetzung von *n*-Butanol mit Chlorwasserstoffsäure

In einem 250-mL-Kolben wird konz. Salzsäure (75 mL) unter Kühlung im Eis/Wasser-Bad und dauerndem Umschwenken vorsichtig (!) mit wasserfreiem Zinkchlorid (34 g) versetzt. Es ist nicht erforderlich, dass sich alles Salz löst. Dann wird *n*-Butanol (15 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch sorgfältig durchmischt. Daraufhin wird eine 20 cm *Vigreux*-Kolonnen aufgesetzt und an eine einfache Destillationsapparatur angeschlossen.

Die Reaktionsmischung wird für 2 h zum gelinden Sieden erhitzt. Regeln Sie die Wärmezufuhr so, dass die – nicht isolierte – Kolonne als Rückflusskühler wirkt und kein Destillat übergeht. Danach wird die Kolonne isoliert (*Alufolie o.ä.*) und ggf. nach weiterer Steigerung der Heizbadtemperatur ganz langsam (!) abdestilliert (*ca. 1 Tropfen pro Sekunde!*). Die Destillationstemperatur darf dabei 90 °C nicht überschreiten, weil sonst erhebliche Mengen des Alkohols mit abdestillieren! Wenn die Destillationstemperatur zu hoch wird, entfernen Sie die Isolierung der Kolonne und erhitzen Sie für weitere 2 h unter Rückfluss. Destillieren Sie anschließend wiederum bis zu einer maximalen Temperatur von 90 °C ab! Wiederholen Sie den Vorgang, bis keine niedrig siedende Komponente mehr destilliert.

### Hinweis:

Die Destillation dauert im Allgemeinen 2 Tage. Teilen Sie sich die Zeit so ein, dass Sie während des Rückflusskochens auch andere Aufgaben erledigen können. Achten Sie darauf, dass das Destillat spätestens am Ende des Arbeitstages wie nachfolgend beschrieben wasserfrei gemacht werden muss (Warum?).

### Entsorgungshinweis:

Der Destillationsrückstand enthält lediglich anorganische Bestandteile (Welche?) und gehört daher nicht in die Abfallkanne für organische Lösungsmittel. Nach Neutralisation mit Natriumcarbonat-Lösung wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und in das ausstehende Abfallbehältnis für Zinkabfälle gegeben (Assistent fragen!).

Das Destillat enthält im Allgemeinen 2 Phasen. In diesem Fall ist die Phasengrenze schwer zu erkennen. (Betrachten Sie die Mischung unter verschiedenem Lichteinfall und schütteln Sie dabei, um die Phasengrenze zu sehen. Notfalls kann die wässrige Phase auch angefärbt werden). Säuern Sie die wässrige Phase mit Schwefelsäure solange an, bis diese deutlich ausgast! (Welches Gas entweicht?). Mit destilliertem Alkohol wird dadurch protoniert und geht dabei vollständig in die wässrige Phase über. Trennen Sie dann die wässrige Phase ab! Waschen Sie anschließend die organische Phase einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Vorsicht! Es kann aufschäumen! – Warum?). Trennen Sie die wässrige Phase sehr sorgfältig ab und trocknen Sie die organische Phase mit etwas Calciumchlorid. Danach kann das Rohprodukt über Nacht stehengelassen werden.

Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels werden die vereinigten Destillatfraktionen erneut in einer kleinen Destillationsapparatur destilliert. Bestimmen Sie die Ausbeute, Siedepunkt und Brechungsindices der erhaltenen Fraktionen. Das erhaltene Produkt ist leicht flüchtig und wird deshalb im Kühlschrank gelagert.

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex $n_D^{20}$			

Bestimmen Sie anhand der physikalischen Daten, ggfls. Auch durch Spektren, welche Fraktion das gewünschte Produkt enthält!

### Teil 2: Umsetzung von t-Butanol mit Chlorwasserstoffsäure

#### Hinweis:

t-Butanol hat einen Schmelzpunkt von 24 °C. Bei Raumtemperatur ist es meist fest bzw. nur teilweise aufgeschmolzen. Da es in Aluminiumgefäßen konfektioniert ist, können Sie nicht ohne weiteres erkennen, ob eine teilweise geleerte Flasche noch Substanz enthält oder nicht. Erwärmen Sie deshalb das Gefäß leicht im Wasserbad (oder lassen Sie etwas warmes Wasser darüberlaufen) bis die Substanz aufschmilzt und entnommen werden kann. In diesem Sinne ist die Verpackung in undurchsichtigen Aluminiumgefäßen also keine „Schikane“ sondern eine Sicherheitsmaßnahme, weil diese Gefäße rasch und ohne Bruchgefahr erwärmt werden können.

In einem 250-mL-Rundkolben wird t-Butanol (37 g) mit konz. Salzsäure (120 mL) versetzt und 1 h kräftig durchgerührt (Magnetrührer). Von den sich ausbildenden 2 Phasen wird die wässrige (Welche ist das? Siehe Hinweise!) abgetrennt und die organische Phase zunächst mit Eiswasser, dann mit eiskalter ca. 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. (Warum werden eisgekühlte Waschlösungen verwendet?). Nach dem Trocknen über Calciumchlorid (ca. 5 g) und Filtrieren wird bei Normaldruck in einer kleinen Destillationsapparatur mit eisgekühlter Vorlage über eine gut isolierte Vigreux-Kolonne destilliert. Bestimmen Sie Ausbeute, Siedepunkt und Brechungsindices der erhaltenen Fraktionen. Das erhaltene Produkt ist leicht flüchtig und wird deshalb im Kühlschrank gelagert.

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex $n_D^{20}$			

Entsorgungshinweis: Die wässrige Phase der Reaktionsmischung enthält lediglich anorganische Bestandteile (Welche?) und gehört daher nicht in die Abfalltonne für organische Lösungsmittel. Nach Neutralisation mit Natronlauge oder Natriumcarbonat-Lösung kann die Mischung ins Abwasser gegeben werden.

Bestimmen Sie anhand der physikalischen Daten, ggf. Auch durch Spektren, welche Fraktion das gewünschte Produkt enthält!

### Teil 3: Umsetzung von *n*-Butanol mit Phosphortribromid

In einem 100-mL-Rundkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter (Mit Druckausgleich und Calciumchloridtrockenrohr) wird *n*-Butanol (18 mL) unter Kühlung im Eis/Wasser-Bad im Verlauf von 30 min mit Phosphotribromid (7 mL) tropfenweise versetzt. Danach wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Aus der Reaktionsmischung wird in einer einfachen Destillationsapparatur mit eisgekühlter Vorlage das Rohprodukt abdestilliert (Kp. Ca. 100 °C).

Das Destillat wird auf 0 °C gekühlt und mit eiskalter konz. Schwefelsäure (ca. 10 mL Vorsicht! Langsam zugeben!) ausgiebig verrührt oder geschüttelt (*Warum werden eisgekühlte Waschlösungen verwendet?*). Nach dem Abtrennen der Schwefelsäure wird mit trockenem Kaliumcarbonat (ca. 2 g) geschüttelt, bis keine sauren Gase mehr entwickelt werden. (Vorsicht vor Druckanstiegen!) Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt in einer kleinen Destillationsapparatur mit eisgekühlter Vorlage über eine kurze gut isolierte *Vigreux*-Kolonne destilliert. Bestimmen Sie Ausbeute, Siedepunkt und Brechungsindices der erhaltenen Fraktionen. Das erhaltene Produkt ist leicht flüchtig und wird deshalb im Kühlschrank gelagert. deshalb im Kühlschrank gelagert.

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex $n_D^{20}$			

Bestimmen Sie anhand der physikalischen Daten, ggfls. Auch durch Spektren, welche Fraktion des gewünschte Produkt enthält!

### Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismen aller Teilversuche an! Benennen Sie alle Produkte korrekt!
2. Nennen Sie die bei Substitutionsreaktionen dieser Art möglichen Nebenreaktionen! Geben Sie an, bei welchen Substrattypen sie besonders wahrscheinlich sind. Durch welche Reaktionsbedingungen können diese Nebenreaktionen jeweils zurückgedrängt werden?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung! Welche Unterschiede sind im IR von Edukt und Produkt zu erwarten?

### Aufgaben nach Durchführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!

### Literatur:

*Organikum*;  
Gattermann/Wieland *Die Praxis des org. Chem.*, deGruyter.