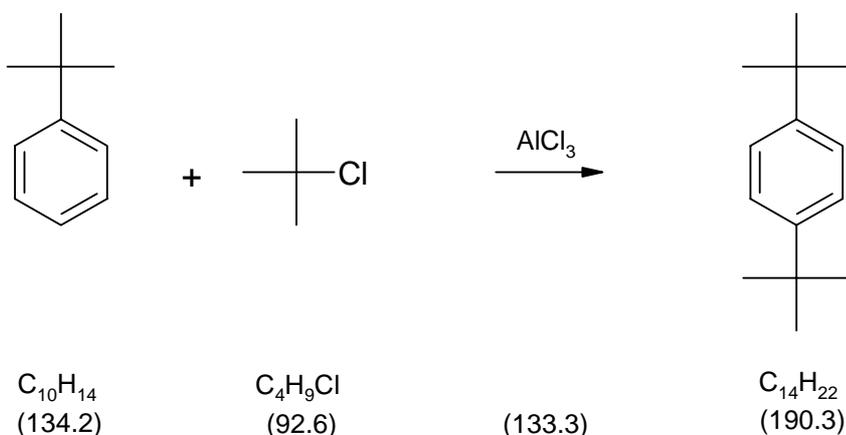


1011 Synthese von 1,4-Di-*tert*-butylbenzol aus *tert*-Butylbenzol und *tert*-Butylchlorid



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Friedel-Crafts-Alkylierung
Aromat, Alkylaromat, Chloralkan, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Arbeiten mit Waschflaschen, Ableiten von Gasen, Rühren mit Magnetrührer, Extrahieren, Ausschütteln, Abfiltrieren, Abrotieren, Kühlen mit Kältebad, Umkristallisieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

Schutzgasversorgung, 100 mL Dreihalskolben, Innenthermometer, Trockenrohr mit Gasableitung, Übergangsstück (mit Schliff, Olive und Hahn), 2 Waschflaschen, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, 250 mL Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, 50 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Exsikkator, Eis-Kochsalz-Bad, Ölbad

Chemikalien

<i>tert</i> -Butylbenzol (Sdp. 64 °C/27 hPa)	1.34 g (1.54 mL, 10.0 mmol)
<i>tert</i> -Butylchlorid (Sdp. 51 °C)	1.85 g (2.10 mL, 20.0 mmol)
Aluminiumchlorid (wasserfrei)	100 mg (0.75 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	30 mL
Methanol (Sdp. 65 °C) zum Umkristallisieren	etwa 8 mL
Natronlauge (10%)	etwa 50 mL
Kaliumcarbonat zum Trocknen	
Eis	

Durchführung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem gut getrockneten 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Tockenrohr mit angeschlossener Gasableitung. Auf dem dritten Schliff sitzt eine Stickstoff-Zuleitung mit Hahn. Die Gasableitung wird mit einer leeren Sicherheits-Waschflasche verbunden und diese mit einer zweiten Waschflasche, die etwa 50 mL einer 10%igen Natronlauge enthält.

In dem mit Stickstoff gespülten Reaktionskolben werden 1.34 g (1.54 mL, 10.0 mmol) *tert*-Butylbenzol und 1.85 g (2.10 mL, 20.0 mmol) *tert*-Butylchlorid vorgelegt und im Eis-Kochsalz-Bad auf 0 °C abgekühlt. Man entfernt kurzzeitig das Innenthermometer und gibt unter starkem Rühren durch den freien Schliff über einen Pulvertrichter rasch 200 mg wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Es entsteht ein festes hellgelbes Reaktionsgemisch. Man entfernt das Kühlbad und arbeitet die Reaktionsmischung sofort auf.

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird mit 20 g fein zerstoßenem Eis, 10 mL Wasser und 20 mL *tert*-Butylmethylether versetzt. Das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und durchgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch einmal mit 10 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden im Scheidetrichter mit 20 mL Wasser gewaschen und anschließend über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt ein farbloser kristalliner Rückstand als Rohprodukt. Rohausbeute: 2.24 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 8 mL Methanol umkristallisiert. Zum Auskristallisieren des Produktes lässt man die Lösung bei Raumtemperatur stehen, beim Kühlen im Eisbad würde vor allem mehr Nebenprodukt auskristallisieren. Das Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 1.39 g (7.30 mmol, 73%); Schmp. 76-77 °C, farblose Nadeln; GC Reinheit: 99% (siehe Analytik)

Anmerkungen

Das 1,4-Di-*tert*-butylbenzol ist das Ergebnis der kinetischen Produktkontrolle. Es kristallisiert unter den Reaktionsbedingungen aus und wird so einer weiteren Alkylierung und Isomerisierung entzogen. Das 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol ist das thermodynamisch stabilste Produkt, das sich aus den Edukten bilden kann.

Abfallbehandlung

Recycling

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen vom Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge	Lösungsmittel, halogenhaltig
Kaliumcarbonat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

2-3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeiten

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)**Geräte**

Schutzgasversorgung, 250 mL Dreihalskolben, Innenthermometer, Trockenrohr mit Gasableitung, Übergangsstück (mit Schliff, Olive und Hahn), 2 Waschflaschen, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, 500 mL Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, 250 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Exsikkator, Eis-Kochsalz-Bad, Ölbad

Chemikalien

<i>tert</i> -Butylbenzol (Sdp. 64 °C/27 hPa)	13.4 g (15.4 mL, 100 mmol)
<i>tert</i> -Butylchlorid (Sdp. 51 °C)	18.5 g (21.0 mL, 200 mmol)
Aluminiumchlorid (wasserfrei)	1.0 g (7.5 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	80 mL
Methanol (Sdp. 65 °C) zum Umkristallisieren	etwa 60 mL
Natronlauge (10%)	etwa 150 mL
Kaliumcarbonat zum Trocknen	
Eis	

Durchführung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem gut getrockneten 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Trockenrohr mit angeschlossener Gasableitung. Auf dem dritten Schliff sitzt eine Stickstoff-Zuleitung mit Hahn. Die Gasableitung wird mit einer leeren Sicherheits-Waschflasche verbunden und diese mit einer zweiten Waschflasche, die etwa 150 mL einer 10%igen Natronlauge enthält.

In dem mit Stickstoff gespülten Reaktionskolben werden 13.4 g (15.4 mL, 100 mmol) *tert*-Butylbenzol und 18.5 g (21.0 mL, 200 mmol) *tert*-Butylchlorid vorgelegt und im Eis-Kochsalz-Bad auf 0 °C abgekühlt. Man gibt nun 1.0 g wasserfreies Aluminiumchlorid in vier Portionen jeweils im Abstand von etwa 2 Minuten zu, indem man jeweils kurzzeitig das Innenthermometer entfernt und unter starkem Rühren durch den freien Schliff über einen Pulvertrichter rasch das Aluminiumchlorid zusetzt. Es entsteht ein festes hellgelbes Reaktionsgemisch. Man entfernt das Kühlbad und arbeitet die Reaktionsmischung sofort auf.

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird mit 50 g fein zerstoßenem Eis, 20 mL Wasser und 40 mL *tert*-Butylmethylether versetzt. Das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und durchge-

schüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch einmal mit 40 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden im Scheidetrichter zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen und anschließend über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt ein farbloser kristalliner Rückstand als Rohprodukt. Rohausbeute: 21.3 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 60 mL Methanol umkristallisiert. Zum Auskristallisieren des Produktes lässt man die Lösung bei Raumtemperatur stehen, beim Kühlen im Eisbad würde vor allem mehr Nebenprodukt auskristallisieren. Das Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 14.4 g (75.6 mmol, 77%); Schmp. 76-77 °C, farblose Nadeln; GC Reinheit: 98% (siehe Analytik)

Anmerkungen

Das 1,4-Di-*tert*-butylbenzol ist das Ergebnis der kinetischen Produktkontrolle. Es kristallisiert unter den Reaktionsbedingungen aus und wird so einer weiteren Alkylierung und Isomerisierung entzogen. Das 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol ist das thermodynamisch stabilste Produkt, das sich aus den Edukten bilden kann.

Abfallbehandlung

Recycling

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen vom Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge	Lösungsmittel, halogenhaltig
Kaliumcarbonat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

4-5 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeiten

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik

GC

Probenvorbereitung:

Eine Probe der Substanz wird in 1 mL Dichlormethan gelöst.

GC-Bedingungen:

Säule: ZB-1, 7 HM-G001-115CB, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 μL

Trägergas: H₂, Säulenvordruck 50 kPa

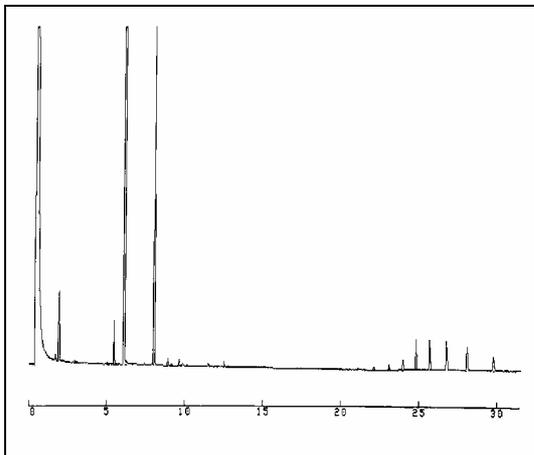
Ofentemperatur: 70 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 300 °C (10 min)

Detektor: FID, 310 °C

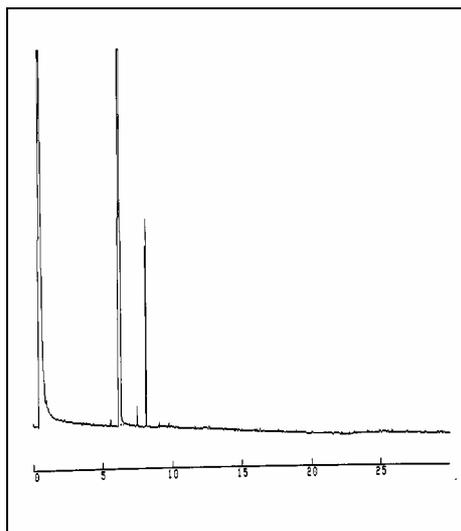
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

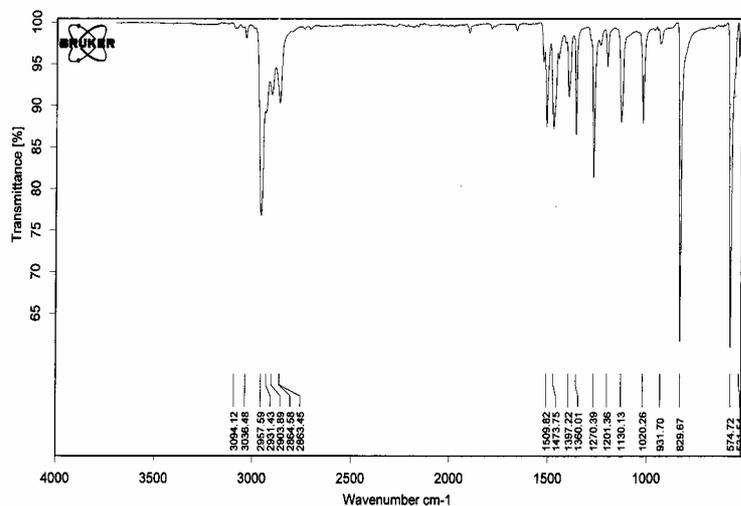
GC vom Rohprodukt



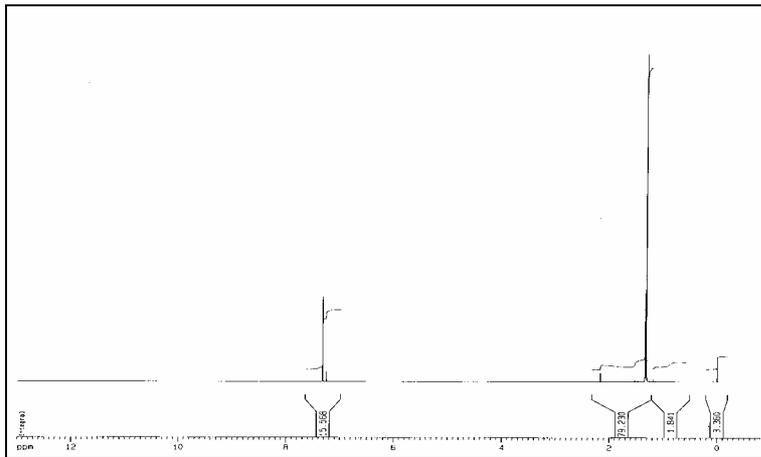
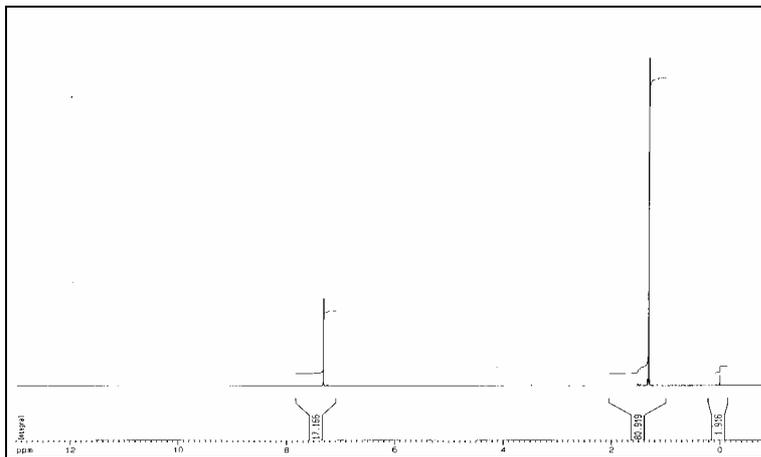
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
5.47	<i>tert</i> -Butylbenzol	1
6.23	Produkt (1,4-Di- <i>tert</i> -butylbenzol)	79.2
8.03	Nebenprodukt (1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylbenzol)	14.8
ab 20	Verunreinigungen	

GC vom umkristallisierten Produkt

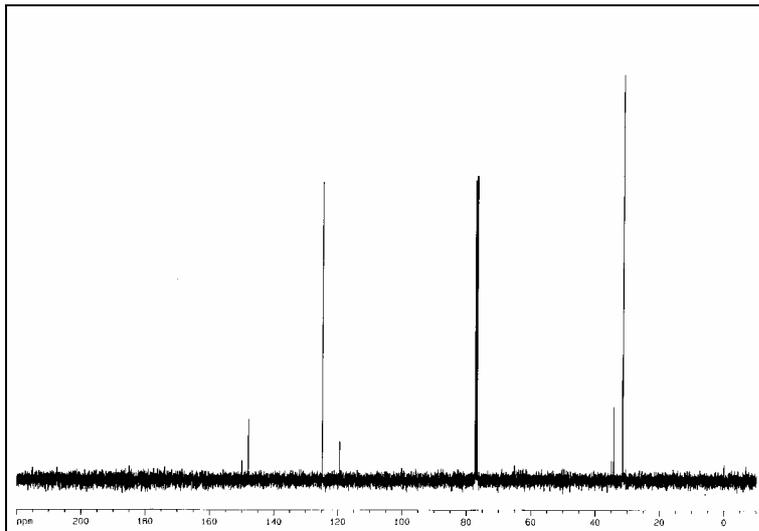
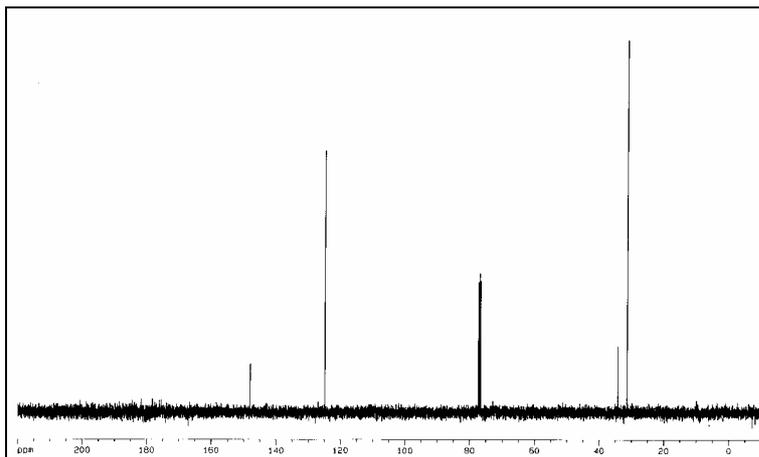
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
6.29	Produkt (1,4-Di- <i>tert</i> -butylbenzol)	98.9
8.12	Nebenprodukt (1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylbenzol)	1.1
ab 20	Verunreinigungen	

IR-Spektrum vom umkristallisierten Produkt (ATR)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3095, 3035	C-H-Valenz, Aromat
2960-2900	C-H-Valenz, Alkan
1510	C=C-Valenz, Aromat
1395, 1360	C(CH ₃) Deformation

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom umkristallisierten Produkt (400 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.31	s	18	CH_3
7.31	s	4	Aromaten-H

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (100 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom umkristallisierten Produkt (100 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
31.41	CH_3
34.24	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
124.88	C-2
148.00	C-1
76.5-77.5	Lsgm.

