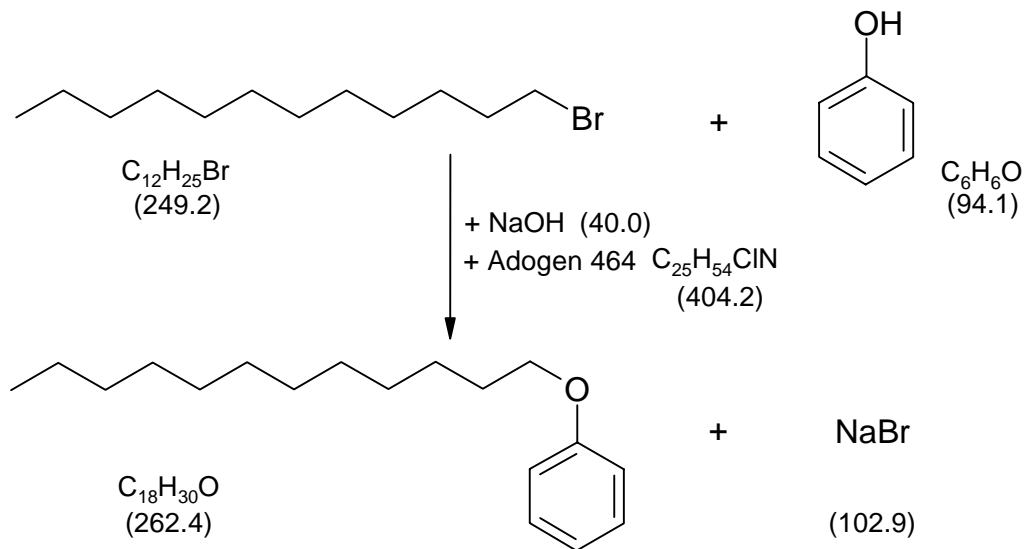


4029 Synthese von Dodecylphenylether aus Bromdodecan und Phenol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Williamson'sche Ethersynthese, Nukleophile Substitution, Phasentransfer-Katalyse
 Bromalkan, Phenol, Ether

Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Extrahieren, Ausschütteln, Abfiltrieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Destillieren über eine Kolonne, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

10 mL Zweihalskolben oder 10 mL Rundkolben mit Anschützaufsatz, Rückflusskühler, Scheidetrichter, Kugelrohrdestillationsapparatur oder Mikrodestillationsapparatur, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

Bromdodecan (Sdp. 139 °C/13 hPa; Produkt aus Versuch 4028)	2.49 g (2.39 mL, 10.0 mmol)
Natriumhydroxid	0.480 g (12.0 mmol)
Phenol (Schmp. 41 °C, Sdp. 182 °C)	1.13 g (12.0 mmol)
Methyltrioctylammoniumchlorid (Adogen 464 oder Aliquat 336)	0.05 g (0.1 mmol)
Wasser	2.5 mL (139 mmol)

<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	40 mL
NaOH (2 M)	10 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 1 g

Durchführung der Reaktion

In einem 10 mL Zweihalsrundkolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem Rückflusskühler werden 0.480 g (12.0 mmol) Natriumhydroxid, 1.13 g (2.39 mL, 12.0 mmol) Phenol, 2.49 g (10 mmol) Bromdodecan und 0.05 g Adogen 464 in 2.5 mL Wasser 6 Stunden unter kräftigem Rühren im Ölbad auf 115 °C erhitzt, bis das Bromdodecan vollständig umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschicht- oder gaschromatographisch verfolgt (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 10 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 10 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL 2 N NaOH und dann mit 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Rohausbeute: 2.49 g

Das Rohprodukt wird anschließend mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei $5.5 \cdot 10^{-2}$ hPa und 152 °C destilliert.

Ausbeute: 2.28 g (8.69 mmol, 87%); farblose Flüssigkeit, die nach längerem Stehen erstarrt

Abfallbehandlung

Recycling

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

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Durchführung der Reaktion 4.5 Stunden

Destillieren 2-3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss

Nach dem Ausschütteln

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Zwei- oder Dreihalskolben, Rückflusskühler, Scheidetrichter, Destillationsapparatur, 10 cm Vigreux-Kolonnen, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

Bromdodecan (Sdp. 139 °C/13 hPa; Produkt aus Versuch 4028)	24.9 g (23.9 mL, 100 mmol)
Natriumhydroxid	4.80 g (120 mmol)
Phenol (Schmp. 41 °C, Sdp. 182 °C)	11.3 g (120 mmol)
Methyltrioctylammoniumchlorid (Adogen 464 oder Aliquat 336)	0.5 g (1.2 mmol)
Wasser	25 mL (1.4 mol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	100 mL
NaOH (2 M)	25 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

In einem 100 mL Zwei- oder Dreihalskolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem Rückflusskühler werden 4.80 g (120 mmol) Natriumhydroxid, 11.3 g (120 mmol) Phenol, 24.9 g (23.9 mL, 100 mmol) Bromdodecan und 0.5 g Adogen 464 in 25 mL Wasser 6 Stunden unter kräftigem Rühren im Ölbad auf 115 °C erhitzt, bis das Bromdodecan vollständig umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschicht- oder gaschromatographisch verfolgt (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 25 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 25 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit 25 mL 2 N NaOH und dann mit 25 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Rohausbeute: 24.2 g

Das Rohprodukt wird bei etwa 10⁻² hPa über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Die Destillationsbrücke wird nicht mit Wasser, sondern nur mit Luft gekühlt, damit das Destillat nicht in der Brücke fest wird.

Ausbeute: 21.8 g (83.1 mmol, 83%); Kopftemperatur 131 °C (1·10⁻³ hPa, Ölbad 185 °C), farblose Flüssigkeit, die nach längerem Stehen erstarrt

Abfallbehandlung

Recycling

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

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Durchführung der Reaktion 5 Stunden

Destillieren 2-3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss

Nach dem Ausschütteln

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mol)**Geräte**

1 L Zwei- oder Dreihalskolben, Rückflusskühler, Scheidetrichter, Destillationsbrücke, 30 cm verspiegelte Vigreux-Kolonnen, Anschütz-Thiele Vorstoß, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

Bromdodecan (Sdp. 139 °C/13 hPa; Produkt aus Versuch 4028)	249 g (239 mL, 1.00 mol)
Natriumhydroxid	48.0 g (1.20 mol)
Phenol (Schmp. 41 °C, Sdp. 182 °C)	113 g (1.20 mol)
Methyltrioctylammoniumchlorid (Adogen 464 oder Aliquat 336)	5 g (0.012 mol)
Wasser	200 mL (11.1 mol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	1.00 L
NaOH (2 M)	200 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	

Durchführung der Reaktion

In einem 1 L Zwei- oder Dreihalskolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem Rückflusskühler werden 48.0 g (1.20 mol) Natriumhydroxid, 113 g (1.20 mol) Phenol, 249 g (239 mL, 1.00 mol) Bromdodecan und 5 g Adogen 464 in 200 mL Wasser 11.5 Stunden unter kräftigem Rühren im Ölbad auf 115 °C erhitzt, bis das Bromdodecan weitgehend umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschicht- oder gaschromatographisch verfolgt (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 250 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 250 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit 200 mL 2 N NaOH und dann mit 200 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Rohausbeute: 246 g

Das Rohprodukt wird bei etwa 10⁻² hPa über eine 30 cm verspiegelte Vigreux Kolonne fraktionierend destilliert. Die Destillationsbrücke wird nicht mit Wasser, sondern nur mit Luft gekühlt, damit das Destillat nicht in der Brücke fest wird.

Ausbeute: 221 g (0.842 mol, 84%); Kopftemperatur 145 °C (2·10⁻³ hPa, Ölbad 150-180 °C), farblose Flüssigkeit, die nach längerem Stehen erstarrt

Abfallbehandlung**Recycling**

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

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Durchführung der Reaktion 12 Stunden

Destillieren 6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss

Nach dem Ausschütteln

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

Reaktionskontrolle mit DC

Probenvorbereitung:

Dem Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Pasteurpipette ein Tropfen aus der oberen Phase entnommen und mit 0.5 mL Diethylether verdünnt.

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60)

Laufmittel: Petrolether (60-80 °C)

Sichtbarmachung: Die DC-Aluminiumfolie wird in 2 N H₂SO₄ eingetaucht und anschließend mit einem Heißluftföhn getrocknet.

R_f (Dodecylphenylether) 0.22

R_f (Bromdodecan) 0.53

Reaktionskontrolle mit GC

Probenvorbereitung:

Dem Rohprodukt bzw. dem Reinprodukt wird mit Hilfe einer Pasteurpipette ein Tropfen entnommen und mit 10 mL Dichlormethan verdünnt. Von dieser Lösung werden 0.2 µL injiziert.

GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm

Aufgabesystem: On-Column-Injektion

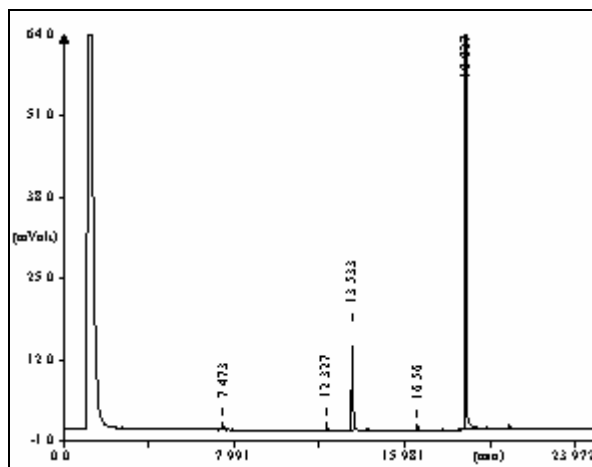
Trärgas: Wasserstoff (40 cm/sec)

Ofentemperatur: 90 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (30 min)

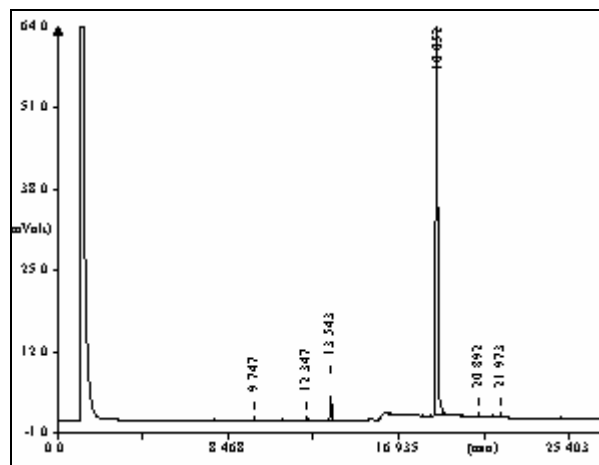
Detektor: FID, 270 °C

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

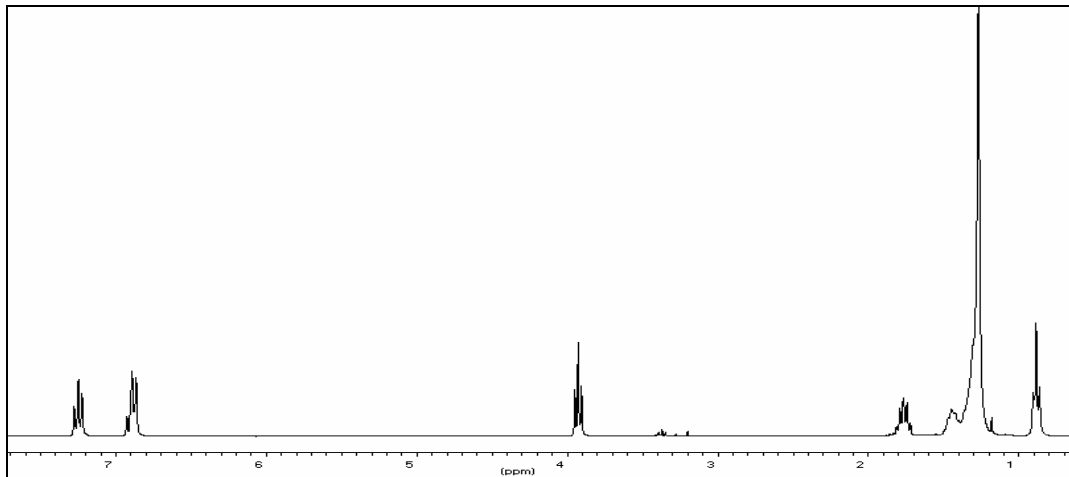
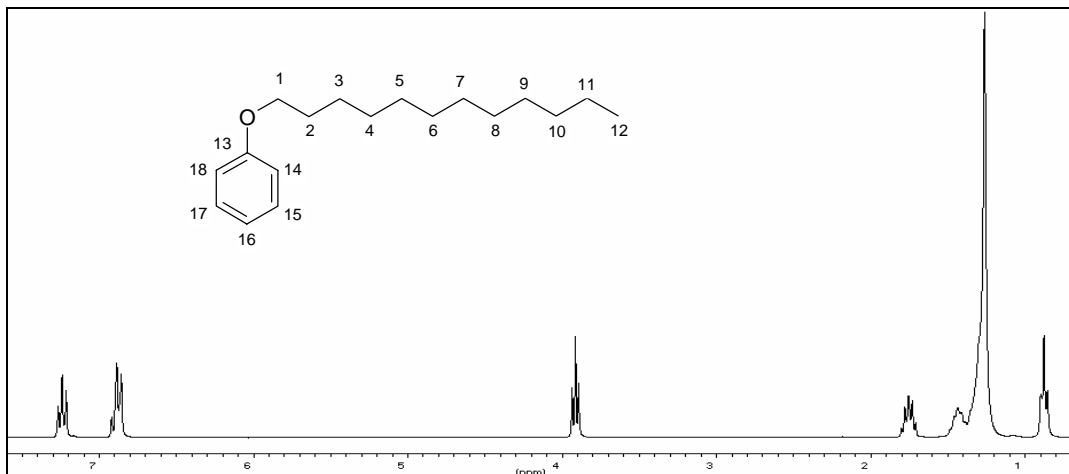
GC vom Rohprodukt (1 mol Ansatz)



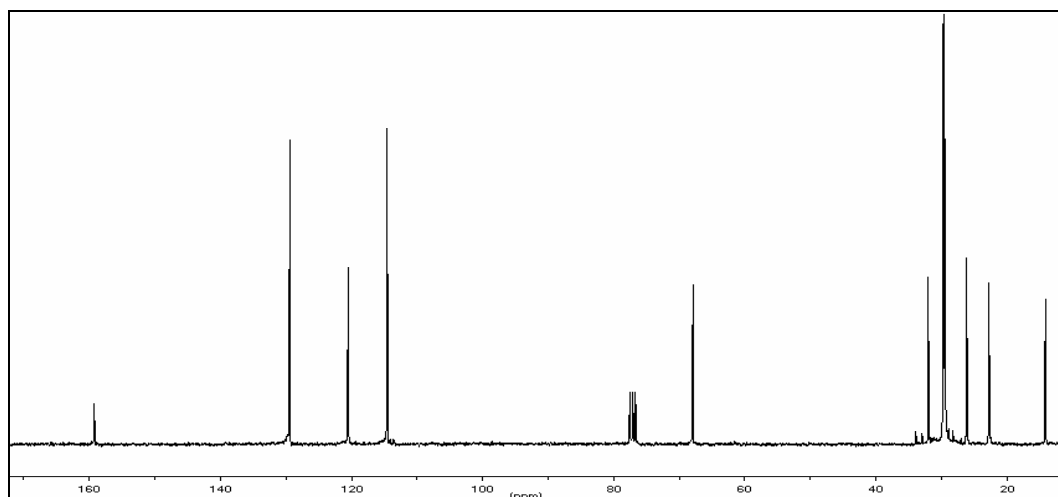
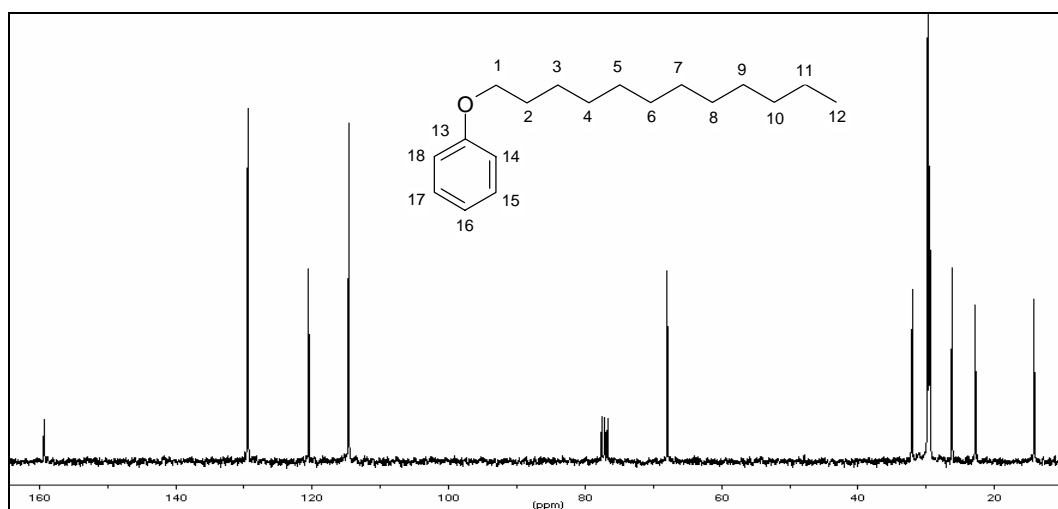
GC vom Reinprodukt (1 mol Ansatz)



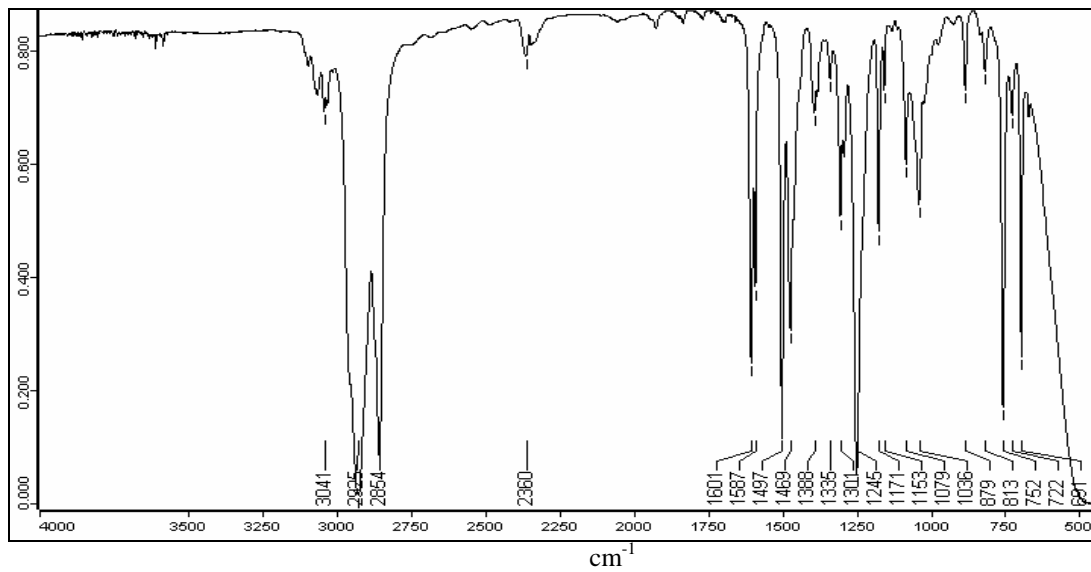
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Rohprodukt	Reinprodukt
18.85	Produkt (Dodecylphenylether)	94.4	98.3
13.54	Edukt (Bromdodecan)	4.4	1.1
sonstige	unbekannte Verunreinigungen	< 0.5 pro Peak	< 0.5 pro Peak

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
0.88	t	3	12-H
1.27	m	16	restliche CH_2
1.44	m	2	3-H
1.75	m	2	2-H
3.91	t	2	1-H
6.88	m	3	14-H, 16-H, 18-H
7.25	dd	2	15-H, 17-H

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (75.5 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
14.0	C-12
22.7	C-11
67.9	C-1
114.5	C-14, C-18
120.4	C-16
129.4	C-15, C-17
159.2	C-13
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3070, 3041	C-H-Valenz, Aromat
2995	C-H-Valenz, Alkan
2854	C-H-Valenz, Alkan, Ether
1601, 1587, 1497	C=C-Valenz, Aromat