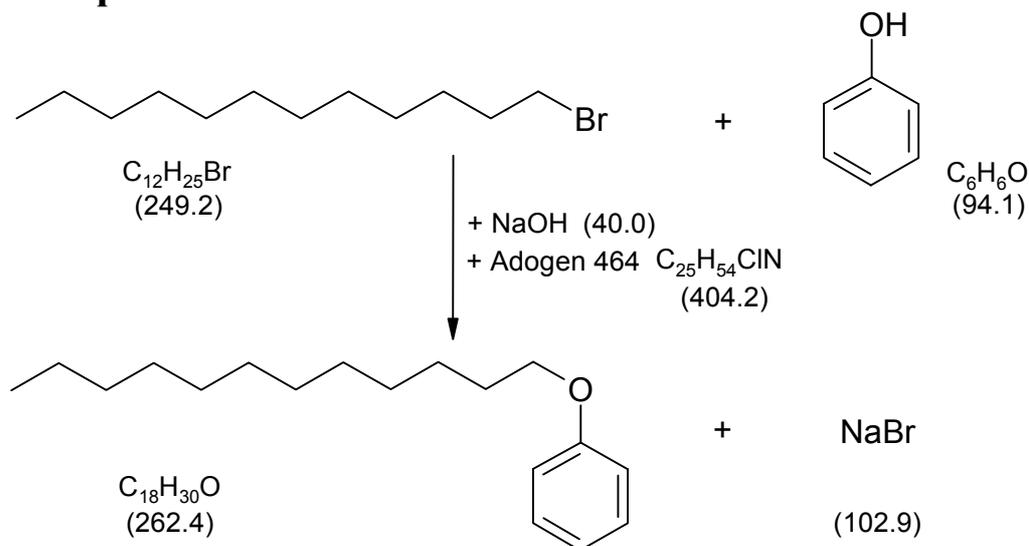


4029 Синтез додецилфенилового эфира из бромдодекана и фенола



Классификация

Типы реакций и классы веществ

Синтез простых эфиров по Вильямсону, нуклеофильное замещение, катализаторы межфазного переноса

Бромалканы, фенолы, простые эфиры

Методы работы

Нагревание с обратным холодильником, перемешивание с помощью магнитной мешалки, экстрагирование, экстрагирование встряхиванием в делительной воронке, фильтрование, выпаривание на роторном испарителе, перегонка при пониженном давлении, перегонка на колонке, нагревание на масляной бане.

Методика (размер загрузки 10 ммоль)

Оборудование

Двугорлая колба на 10 мл или круглодонная колба на 10 мл с насадкой Кляйзена, обратный холодильник, делительная воронка, прибор для микроперегонки, магнитная мешалка с подогревом, роторный испаритель, вакуумный насос, масляная баня

Вещества

бромододекан (т.кип. 139 °С/13 гПа; продукт синтеза 4028)	2,49 г (2,39 мл, 10,0 ммоль)
гидроксид натрия	0,480 г (12,0 ммоль)
фенол (т.пл. 41 °С, т.кип. 182 °С)	1,13 г (12,0 ммоль)
хлорид метилтриоктиламмония (Адоген 464 или Аликват 336)	0,05 г (0,1 ммоль)
вода	2,5 мл (139 ммоль)
Метил-трет-бутиловый эфир (т.кип. 55 °С)	40 мл
Водный раствор гидроксида натрия (2 М)	10 мл
Сульфат натрия для осушки	примерно 1 г

Реакция

0,480 г (12,0 ммоль) гидроксида натрия, 1,13 г (12,0 ммоль) фенола, 2,49 г (2,39 мл, 10,0 ммоль) бромдодекана и 0,05 г (0,1 ммоль) Адогена 464 в 2,5 мл воды помещают в двугорлую коблу на 10 мл, оснащенную магнитной мешалкой и обратным холодильником, и нагревают при сильном перемешивании в течение 6 часов на масляной бане температуры 115°C, до тех пор, пока бромдодекан не прореагирует полностью. Ход реакции отслеживают с помощью тонкослойной или газовой хроматографии (см. раздел Анализ).

Выделение продукта

После охлаждения реакционную смесь экстрагируют встряхиванием с 10 мл метил-трет-бутилового эфира. Водные фазы снова экстрагируют трижды порциями по 10 мл метил-трет-бутилового эфира, затем объединенные органические фазы промывают 10 мл 2М гидроксида натрия и затем 10 мл воды. Органическую фазу сушат над Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывают, растворитель выпаривают на роторном испарителе. Выход сырого продукта: 2,49 г.

Сырой продукт перегоняют на приборе для микроперегонки при $5,5 \cdot 10^{-2}$ гПа и 152°C.

Выход: 2,28 г (8,69 ммоль, 87%), бесцветная жидкость, которая затвердевает при хранении в течение некоторого времени.

Организация сбора и удаления отходов**Повторное использование**

Выпаренный метил-трет-бутиловый эфир собирают и перегоняют.

Утилизация отходов

Отход	Тип емкости для слива
Водная фаза	Смеси растворитель-вода, содержащие галогены
Кубовый остаток	Растворить в небольшом количестве ацетона, затем утилизировать, как органические растворители, содержащие галогены
Сульфат натрия	Твердые отходы, не содержащие ртути

Время

Реакция 4,5 часа

Перегонка 2-3 часа

Перерыв

После нагревания с обратным холодильником

После экстагирования

Перед перегонкой

Степень сложности

Средняя

Методика (размер загрузки 100 ммоль)**Оборудование**

Двугорлая или трехгорлая колба на 100 мл, обратный холодильник, делительная воронка, перегонный аппарат, 10 см колонка Вигро, магнитная мешалка с подогревом, роторный испаритель, вакуумный насос, масляная баня

Вещества

бромододекан (т.кип. 139 °С/13 гПа; продукт синтеза 4028)	24,9 г (23,9 мл, 100 ммоль)
гидроксид натрия	4,80 г (120 ммоль)
фенол (т.пл. 41 °С, т.кип. 182 °С)	11,3 г (120 ммоль)
хлорид метилтриоктиламмония (Адоген 464 или Аликват 336)	0,5 г (1,2 ммоль)
вода	25 мл (1,4 ммоль)
Метил-трет-бутиловый эфир (т.кип. 55 °С)	100 мл
Водный раствор гидроксида натрия (2 М)	25 мл
Сульфат натрия для осушки	примерно 5 г

Реакция

4,80 г (120 ммоль) гидроксида натрия, 11,3 г (120 ммоль) фенола, 24,9 г (23,9 мл, 100 ммоль) бромдодекана и 0,5 г Адогена 464 в 25 мл воды помещают в двугорлую или трехгорлую колбу на 100 мл, оснащенную магнитной мешалкой и обратным холодильником, и нагревают при сильном перемешивании в течение 6 часов на масляной бане температуры 115°C, до тех пор, пока бромдодекан не прореагирует полностью. Ход реакции отслеживают с помощью тонкослойной или газовой хроматографии (см. раздел Анализ).

Выделение продукта

После охлаждения реакционную смесь экстрагируют встряхиванием с 25 мл метил-трет-бутилового эфира. Водные фазы снова экстрагируют трижды порциями по 25 мл метил-трет-бутилового эфира, затем объединенные органические фазы промывают 25 мл 2М гидроксида натрия и затем 25 мл воды. Органическую фазу сушат над Na₂SO₄. Сушитель отфильтровывают, растворитель выпаривают на роторном испарителе. Выход сырого продукта: 24,2 г.

Сырой продукт перегоняют через 10 см колонку Вигро. Чтобы избежать застывания дистиллата в верхней части прибора для перегонки, холодильник охлаждают не водой, а воздухом.

Выход: 21,8 г (83,1 ммоль, 83%), температура перегонки 131°C, бесцветная жидкость, которая затвердевает при хранении в течение некоторого времени.

Организация сбора и удаления отходов**Повторное использование**

Выпаренный метил-трет-бутиловый эфир собирают и перегоняют.

Утилизация отходов

Отход	Тип емкости для слива
Водная фаза	Смеси растворитель-вода, содержащие галогены
Кубовый остаток	Растворить в небольшом количестве ацетона, затем утилизировать, как органические растворители, содержащие галогены
Сульфат натрия	Твердые отходы, не содержащие ртути

Время

Реакция 5 часов

Перегонка 2-3 часа

Перерыв

После нагревания с обратным холодильником

После экстрагирования

Перед перегонкой

Степень сложности

Средняя

Методика (размер загрузки 1 моль)

Оборудование

Двугорлая или трехгорлая колба на 1 л, обратный холодильник, делительная воронка, насадка для перегонки, 30 см колонка Вигро с вакуумной рубашкой и отражающим покрытием, rig type приемный переходник, магнитная мешалка с подогревом, роторный испаритель, вакуумный насос, масляная баня

Вещества

бромододекан (т.кип. 139 °С/13 гПа; продукт синтеза 4028)	249 г (239 мл, 1,00 моль)
гидроксид натрия	48,0 г (1,20 моль)
фенол (т.пл. 41 °С, т.кип. 182 °С)	113 г (1,20 моль)
хлорид метилтриоктиламмония (Адоген 464 или Аликват 336)	5 г (0,012 моль)
вода	200 мл (11,1 ммоль)
Метил-трет-бутиловый эфир (т.кип. 55 °С)	1,00 л
Водный раствор гидроксида натрия (2 М)	200 мл
Сульфат натрия для осушки	

Реакция

48,0 г (1,20 моль) гидроксида натрия, 113 г (1,20 моль) фенола, 249 г (239 мл, 1,00 моль) бромододекана и 5 г Адогена 464 в 250 мл воды помещают в двугорлую или трехгорлую колбу на 1 л, оснащенную магнитной мешалкой и обратным холодильником, и нагревают при сильном перемешивании в течение 6 часов на масляной бане температуры 115°С, до тех пор, пока бромододекан не прореагирует полностью. Ход реакции отслеживают с помощью тонкослойной или газовой хроматографии (см. раздел Анализ).

Выделение продукта

После охлаждения реакционную смесь экстрагируют встряхиванием с 250 мл метил-трет-бутилового эфира. Водные фазы снова экстрагируют трижды порциями по 250 мл метил-трет-бутилового эфира, затем объединенные органические фазы промывают 250 мл 2М гидроксида натрия и затем 250 мл воды. Органическую фазу сушат над Na₂SO₄.

Осушитель отфильтровывают, растворитель выпаривают на роторном испарителе. Выход сырого продукта: 246 г.

Сырой продукт перегоняют через 30 см колонку Вигро. Чтобы избежать застывания дистиллата в верхней части прибора для перегонки, холодильник охлаждают не водой, а воздухом.

Выход: 221 г (0,842 моль, 84%), температура перегонки 145°C, бесцветная жидкость, которая затвердевает при хранении в течение некоторого времени.

Организация сбора и удаления отходов

Повторное использование

Выпаренный метил-трет-бутиловый эфир собирают и перегоняют.

Утилизация отходов

Отход	Тип емкости для слива
Водная фаза	Смеси растворитель-вода, содержащие галогены
Кубовый остаток	Растворить в небольшом количестве ацетона, затем утилизировать, как органические растворители, содержащие галогены
Сульфат натрия	Твердые отходы, не содержащие ртути

Время

Реакция 12 часов

Перегонка 6 часа

Перерыв

После нагревания с обратным холодильником

После экстагирования

Перед перегонкой

Степень сложности

Средняя

Анализ

Мониторинг реакции с помощью ТСХ

Подготовка пробы:

С помощью пипетки Пастера отбирают одну каплю реакционной смеси и разбавляют 0,5 мл диэтилового эфира.

Условия ТСХ:

адсорбент:	Алюминиевая фольга для ТСХ (силикагель 60)
элюент:	Петролейный эфир (60-80 °С)
проявитель:	Алюминиевую фольгу для ТСХ погружают в 2N H ₂ SO ₄ и сушат горячим воздухом

R_f (додecilфениловый

0,22

эфир)

R_f (бромдодекан)

0,53

Мониторинг реакции с помощью ГЖХ

Подготовка пробы:

С помощью пипетки Пастера отбирают одну каплю сырого или очищенного продукта, разбавляют 10 мл дихлорметана. Вкалывают 0,2 мкл этого раствора.

Условия ГЖХ:

Колонка: DB-1, 28 м, внутренний диаметр 0,32 мм, пленка 0,25 мкм

Ввод: Ввод в колонку

Газ-носитель: водород (40 см/с)

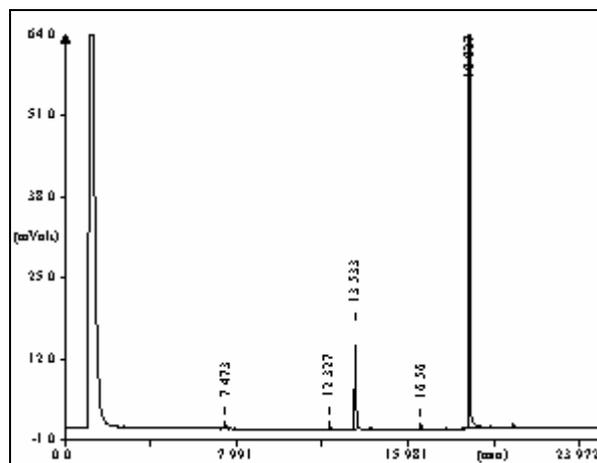
Печь: 90 °С (5 мин), 10 °С/мин до 240 °С (30 мин)

Детектор: ДИП, 270 °С

Процентную концентрацию устанавливали на основании площадей пиков.

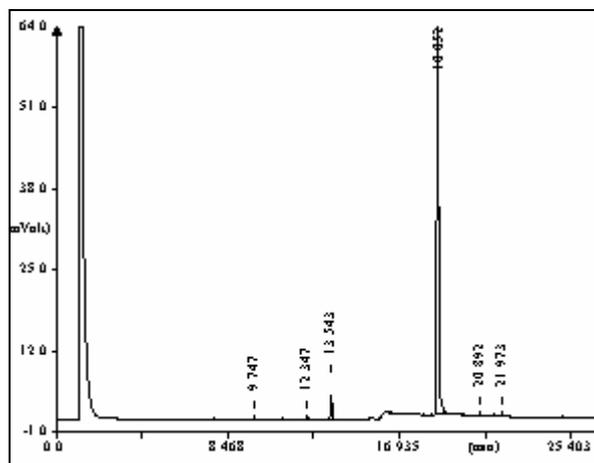
ГЖХ сырого продукта

(загрузка 1 моль)

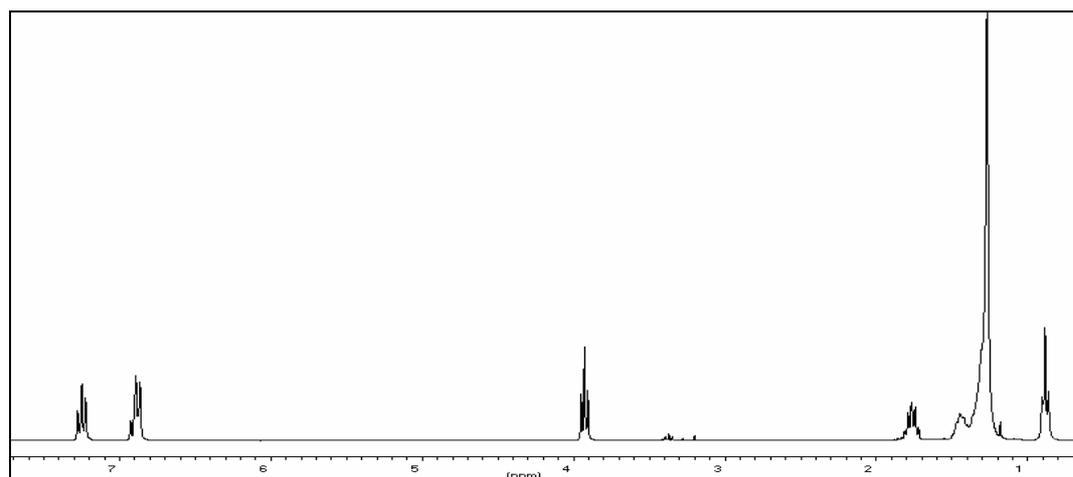


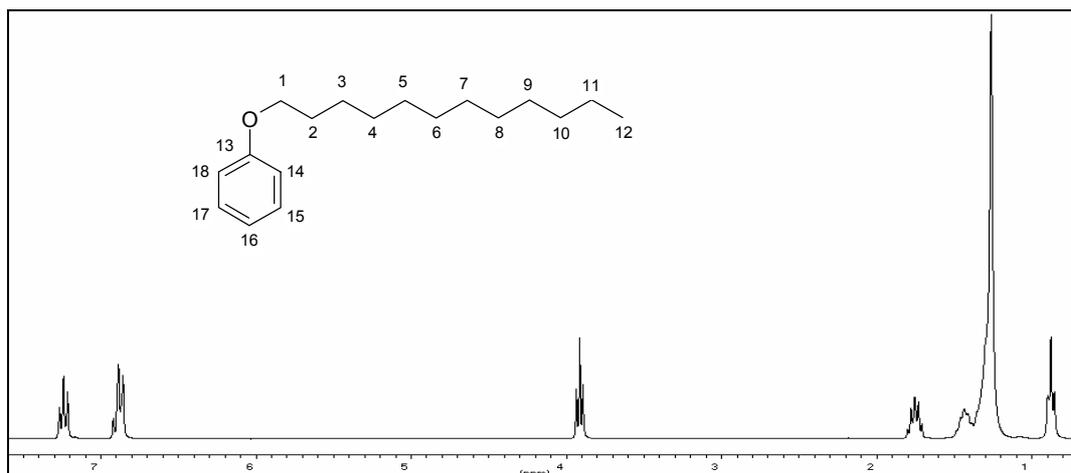
ГЖХ очищенного продукта

(загрузка 1 моль)

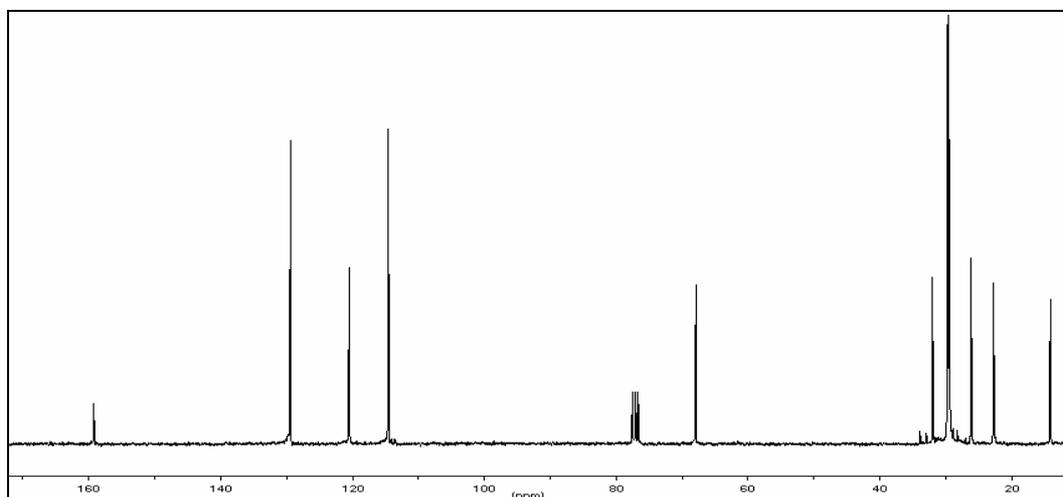


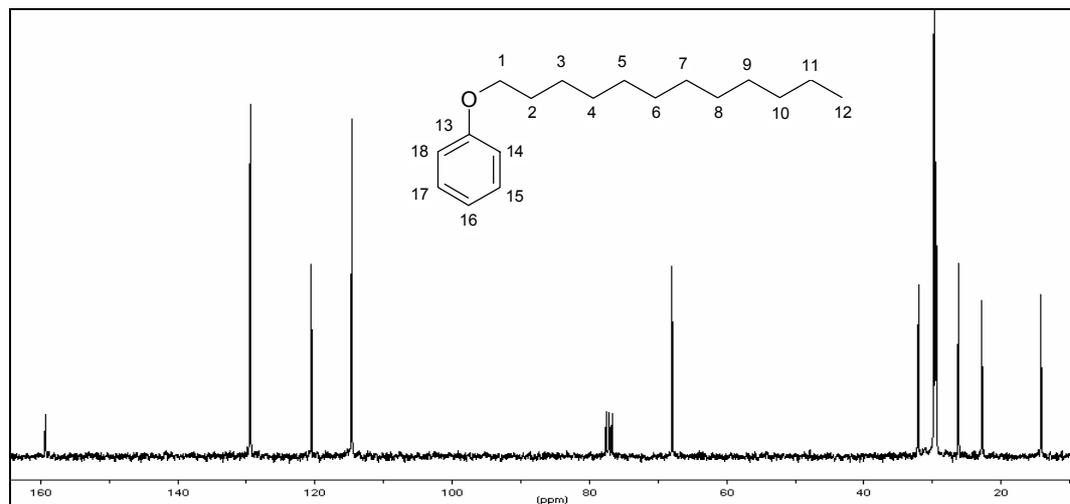
Время удерживания (мин)	Вещество	Площадь пика %	
		Сырой продукт	Очищенный продукт
18,85	Продукт (додecilфениловый эфир)	94,4	98,3
13,54	Исходное вещество (бромдодекан)	4,4	1,1
Другие	Неизвестные примеси	< 0,5 на пик	< 0,5 на пик

 ^1H ЯМР спектр сырого продукта (300 МГц, CDCl_3)

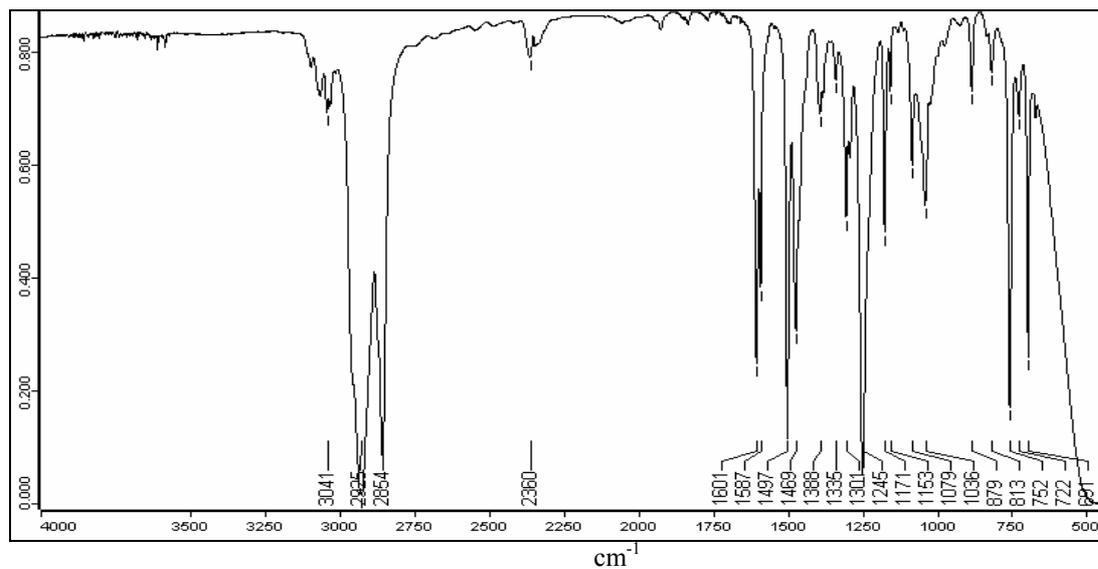
^1H ЯМР спектр очищенного продукта (300 МГц, CDCl_3)

δ (ppm)	Мультиплетность	Число H	Отнесение
0,88	t	3	12-H
1,27	m	16	оставшийся 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 ЯМР спектр сырого продукта (75,5 МГц, CDCl_3)

^{13}C ЯМР спектр сырого продукта (75,5 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Отнесение
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	растворитель

ИК спектр очищенного продукта (пленка)

(cm^{-1})	Отнесение
3070, 3041	C-H-связь, арен
2995	C-H-связь, алкан
2854	C-H-связь, алкан, эфир
1601, 1587, 1497	C=C-связь, арен