

Experimentieranleitung für die Oberstufe



Elektrophile aromatische Substitution



Name:

Datum:

Willkommen im Merck-TU Darmstadt-Juniorlabor

Das Thema, mit dem wir uns heute beschäftigen heißt:

Elektrophile aromatische Substitution

Inhaltsübersicht

<u>Allgemeine Laborregeln</u> : Sicheres Arbeiten im Labor	3
<u>Einleitung</u>	4
<u>Versuch 1.1</u> : Synthese von 1,4-Di- <i>t</i> -butyl-2,5-dimethoxybenzol	8
<u>Versuch 1.2</u> : Aufarbeitung	10
<u>Versuch 1.3</u> : Umkristallisieren	12
<u>Versuch 2</u> : Dünnschichtchromatographie	13

Allgemeine Laborregeln

Sicheres Arbeiten im Labor

- **Bitte die folgenden Hinweise vor dem Praktikum gründlich lesen!**
 - Bei der Durchführung der Aufgaben sind die entsprechenden Sicherheitsvorschriften zu beachten sowie ggf. nötige Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.
 - Bei allen auftretenden Unklarheiten und Fragen bitte sofort die entsprechenden Betreuer ansprechen!
- 1. Im Labor müssen Schutzbrille und Kittel getragen werden!**
 - 2. Im Labor darf weder gegessen noch getrunken werden!**
 - 3. Chemikalien dürfen nicht mit den Fingern berührt werden.**
 - 4. Das Labor darf nur mit festem Schuhwerk und langer Beinkleidung betreten werden.**
 - 5. Lange Haare sollten zusammengebunden werden.**
 - 6. Jacken und Taschen dürfen nicht ins Labor mitgenommen werden!**
 - 7. Im Labor müssen alle Gefäße in denen Chemikalien sind, beschriftet werden.**
 8. Lesen Sie vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung.
 9. Fragen Sie bei Problemen die Betreuer*innen.
 10. Lassen Sie den Versuchsaufbau stets von Ihrem Betreuer kontrollieren!
 11. Lesen Sie die Beschriftung von Chemikalien genau, bevor Sie sie verwenden.
 12. Gehen Sie sorgfältig und sachgerecht mit allen Laborgeräten um!
 13. Abfälle dürfen nicht ohne Erlaubnis in den Ausguss entsorgt werden. In der Regel stehen Kanister zur Entsorgung bereit. Achten Sie auf die Anweisungen zur Entsorgung von Chemikalienabfällen. Frage im Zweifel immer einen Betreuer.
 14. Halten Sie die Laborräume sauber!
 15. Wenn Sie beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen sind, waschen Sie die Hautstelle sofort ab!
 16. Chemikalien darf man nicht probieren.
 17. Prüfen Sie den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!
 18. Waschen Sie sich nach dem Verlassen des Labors unbedingt die Hände!

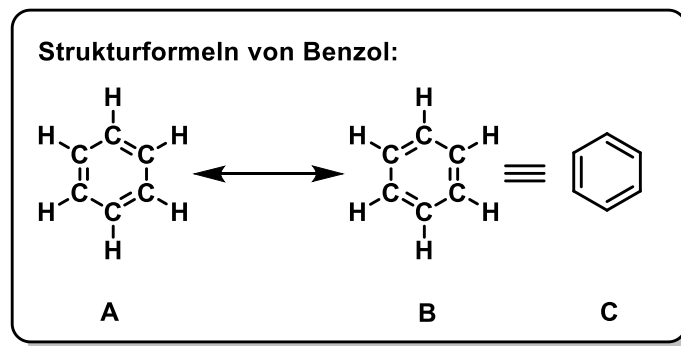
Einleitung:

Prinzip

Es wird eine Friedel-Crafts-Alkylierung (elektrophile Substitution am Aromaten) mit 1,4-Dimethoxybenzol und 2-Methylpropan-2-ol (*tert*-Butanol) durchgeführt. Konzentrierte Schwefelsäure in äquimolarer Menge dient zur Herstellung des Elektrophils. Das Produkt wird durch Umkristallisieren gereinigt und die Reinheit durch Dünnschichtchromatographie (DC) überprüft.

Infotext Aromaten

Die folgende Verbindung (**A**) heißt Benzol und gehört zur Stoffklasse der Aromaten. Aromaten sind Kohlenwasserstoffe, die besonders stabil sind, was auf die speziellen Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen zurückzuführen ist.



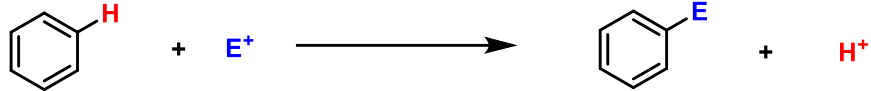
Benzol hat das für Aromaten typische ringförmige konjugierte Doppelbindungssystem, d.h. im Ring wechseln sich C-C-Einfach- und Doppelbindungen ab. Normalerweise kann man C-C-Einfach- und Doppelbindungen an der Bindungslänge unterscheiden: Doppelbindungen sind kürzer. Im Benzol ist das jedoch anders – alle C-C-Bindungen sind gleich lang. Das liegt daran, dass die Doppelbindungselektronen delokalisiert sind, was bedeutet, dass sie nicht mehr einer einzelnen Bindung zuzuordnen sind, sondern sich frei über den Ring bewegen können. Struktur A und B sind also gleichwertig. Zugunsten der Übersichtlichkeit schreibt man Benzol üblicherweise, ohne die C-Atome auszuschreiben und lässt die H-Atome inklusive Bindungen komplett weg (Struktur **C**).

Die besondere Stabilität von Aromaten zeigt sich unter anderem darin, dass die Doppelbindungen in einem aromatischen System nicht so leicht von elektrophilen (elektronenarmen) Reagenzien angegriffen werden wie isolierte Doppelbindungen. Eine typische Reaktion dagegen ist die elektrophile aromatische Substitution.

Eine Substitution ist allgemein der Austausch einer Gruppe durch eine andere. Bei der elektrophilen Substitution wird ein H⁺ am aromatischen Ring durch ein Elektrophil ausgetauscht. Das Elektrophil ist ein elektronenarmes Teilchen – entweder ist es positiv geladen oder besitzt eine positive Partialladung. Das allgemeine Reaktionsschema sieht so aus:

Elektrophile aromatische Substitution

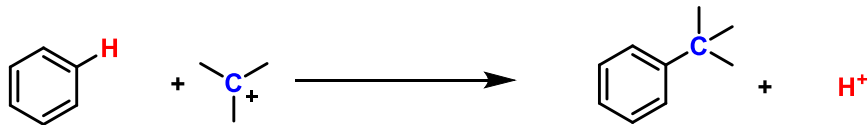
Elektrophile aromatische Substitution:




E^+ = Elektrophil

Wenn das Elektrophil ein Carbokation ist, nennt man die Reaktion Friedel-Crafts-Alkylierung.




Friedel-Crafts-Alkylierung:





Chemikalien:

Gefahrstoffe		
Stoff	GHS-Symbol	H- und P-Sätze
2-Methylpropan-2-ol (<i>tert</i> -Butanol)	 Signalwort Gefahr	Gefahrenhinweise H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen. H335 Kann die Atemwege reizen. H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Sicherheitshinweise Prävention P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden. Reaktion P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen. Lagerung P403 + P233 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
1,4-Dimethoxybenzol	-	-

Elektrophile aromatische Substitution

<p>konz. Schwefelsäure</p>	 <p>Signalwort: Gefahr</p>	<p>Gefahrenhinweise H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden Sicherheitshinweise - Prävention P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. Sicherheitshinweise - Reaktion P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P303+P361+P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.</p>
<p>Essigsäure (Eisessig)</p>	 <p>Signalwort: Gefahr</p>	<p>Gefahrenhinweise H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden Sicherheitshinweise - Prävention P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen. P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. Sicherheitshinweise - Reaktion P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P303+P361+P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.</p>
<p>Ethanol</p>	 <p>Signalwort: Gefahr</p>	<p>Gefahrenhinweise H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar H319 Verursacht schwere Augenreizung Sicherheitshinweise - Prävention P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen. P233 Behälter dicht verschlossen halten. Sicherheitshinweise - Reaktion P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>

Elektrophile aromatische Substitution

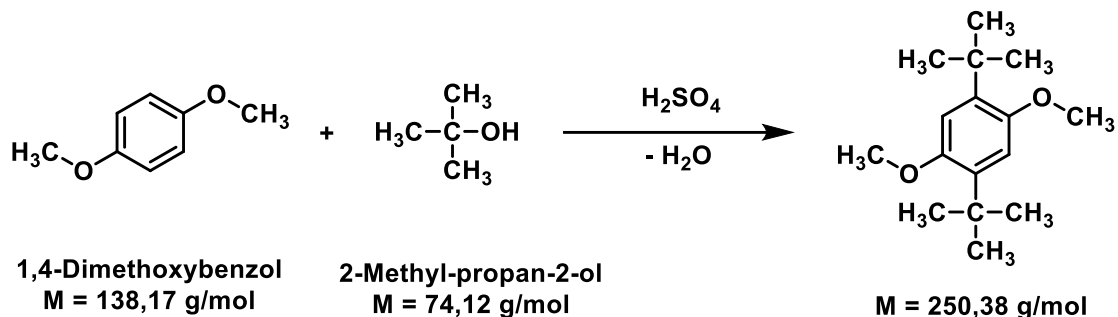
Aceton		<p>Gefahrenhinweise H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar H319 Verursacht schwere Augenreizung H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen</p> <p>Sicherheitshinweise Sicherheitshinweise - Prävention P210 Von Hitze, Funken, offener Flamme, heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Sicherheitshinweise - Reaktion P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>
Petrolether		<p>Gefahrenhinweise H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein H315 Verursacht Hautreizungen H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung</p> <p>Sicherheitshinweise - Prävention P210 Von Hitze, Funken, offener Flamme, heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden. P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>Sicherheitshinweise - Reaktion P301+P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>Sicherheitshinweise - Lagerung P403+P235 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.</p>

				
Schutzbrille	Schutzhandschuhe	Belüftung	Abzug	Brandschutz

Versuch 1.1:

Synthese von 1,4-Di-*t*-butyl-2,5-dimethoxybenzol

Reaktionsgleichung:



<u>Geräte:</u>	
Zweihalsrundkolben 100 ml	Uhrglas
Magnetrührstäbchen („Rührfisch“)	3 Kapillaren zu Aufträgen der DC-Proben
Magnetrührer	Dünnschichtplatte UV 254
Messzylinder 50 ml, 10 ml	2 Schnappdeckelgläser klein für DC
Eis-Wasser-Bad (Kristallisierschale)	Becherglas (400 ml, weite Form)
Schliffthermometer	DC-Kammer, Filterpapier für DC
Waage; zentral bereit gestellt	Fön
Plastikpasteurpipetten	UV-Lampe
Vakuumfiltrationsapparatur mit Büchner-Trichter	Filterpapier für DC

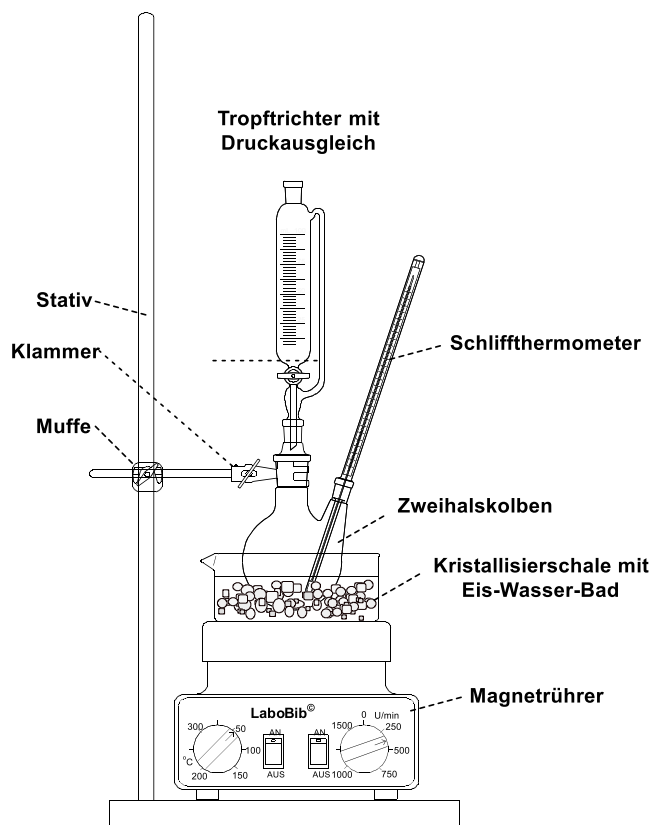
<u>Chemikalien:</u>	
2-Methylpropan-2-ol (<i>tert</i> -Butanol, 3,90 g im Rundkolben), $M = 74,12 \text{ g/mol}$	konz. Schwefelsäure
1,4-Dimethoxybenzol (3,00 g im Schnappdeckelglas), $M = 138,16 \text{ g/mol}$	Aceton
Eisessig (konz. Essigsäure)	Petrolether als Laufmittel; zentraler Standort
Ethanol	

Elektrophile aromatische Substitution

Arbeitsvorschrift:

- Geben Sie in einen 100 ml-Zweihalskolben 3,90 g 2-Methylpropan-2-ol (*t*-Butanol).
- Fügen Sie die 3,00 g 1,4-Dimethoxybenzol und 10 ml Eisessig sowie einen Rührkern hinzu.
- Verschließen Sie den schmalen Hals des Zweihalskolbens mit dem Schliffthermometer.
- Setzen Sie einen 50 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich auf den Zweihalskolben und befüllen Sie ihn mit 15 ml gekühlter konzentrierter Schwefelsäure.
- Hängen Sie den Kolben dann in ein Eis-Wasser-Bad (Kristallisierschale) und kühlen Sie den Inhalt unter Rühren auf ca. 5 °C (Kontrolle mit dem Thermometer).

Aufbau:



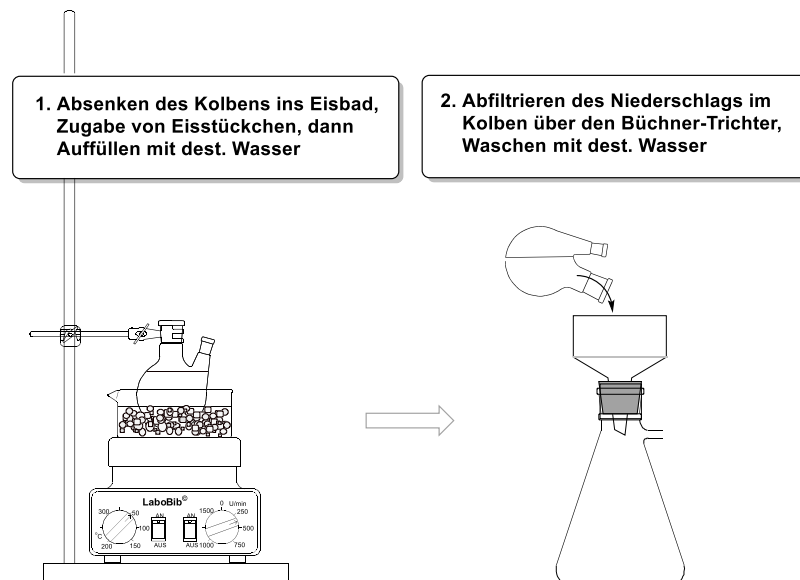
- Wenn im Zweihalskolben 5 °C erreicht sind, beginnen Sie mit der Zugabe der kalten Schwefelsäure aus dem Tropftrichter. Dazu wird in kleinen Portionen jeweils so viel von der Säure zugegeben, dass die Temperatur nicht über 20 °C ansteigt. Die Mischung wird möglichst heftig gerührt. Die gesamte Schwefelsäure-Zugabe sollte etwa 10 Minuten dauern.
- Im Verlauf der Zugabe beginnt festes Produkt auszufallen. Sollte ein Rühren mit dem Magnetrührer nicht mehr möglich sein, schwenken Sie nach jeder Zugabe von Säure den Kolben vorsichtig per Hand.
- Haben Sie die Zugabe der Schwefelsäure beendet, wird das Eisbad entfernt und der Inhalt des Kolbens bei Raumtemperatur noch weitere 15 Minuten gerührt.

Versuch 1.2:

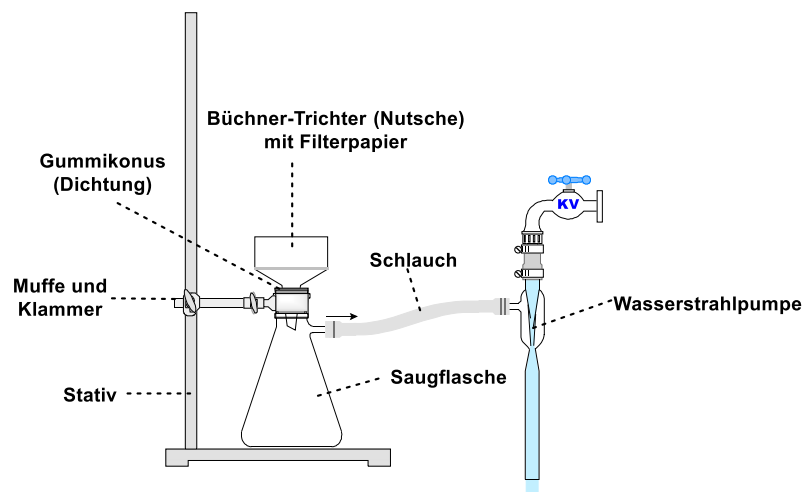
Aufarbeitung: Hierbei werden überschüssige Reagenzien zum Abreagieren gebracht („gequencht“) und das Produkt grob von Reagenzienresten, Nebenprodukten und Lösungsmitteln getrennt. Das Produkt nach der Aufarbeitung schon eine ausreichende Reinheit, in der Regel jedoch schließt sich ein Reinigungsverfahren (Umkristallisation, Destillation, Chromatographie etc.) an.

Durchführung:

- Zur Aufarbeitung hängen Sie den Kolben wieder ins Eis-Wasser-Bad.
- Geben Sie vorerst einige kleine Eisstückchen zum Reaktionsgemisch, rühren um und füllen dann mit Wasser auf, bis der Kolben fast voll ist.



- Saugen Sie das ausgefallene Produkt durch den Büchner-Trichter ab, waschen zweimal mit kaltem Wasser (= mit kleinen Mengen Wasser übergossen) und saugen anschließend einige Minuten trocken.



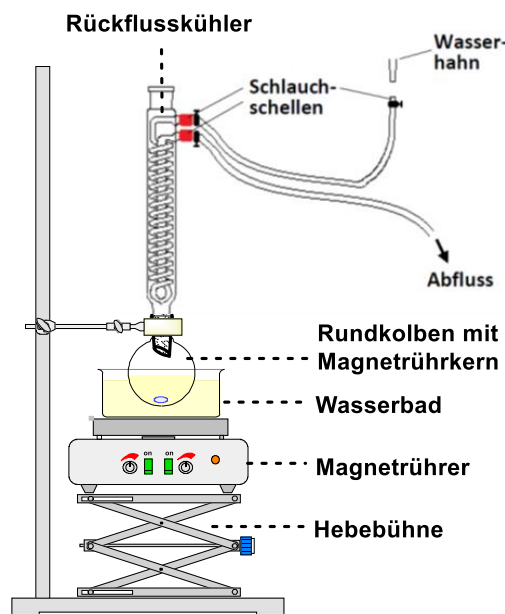
Versuch 1.3:

Umkristallisieren ist ein Reinigungsverfahren für feste Stoffe, bei dem der verunreinigte Stoff in der Hitze in so wenig Lösungsmittel wie möglich gelöst wird. Beim anschließenden langsamen Abkühlen kristallisiert der Stoff in reinerer Form wieder aus, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben.

Durchführung:

Das Rohprodukt (= Produkt vor der Reinigung) wird aus Ethanol umkristallisiert.

- Bringen Sie dazu das Rohprodukt in ca. 20-25 ml Ethanol in der Hitze in Lösung. Verwenden Sie dafür folgende Apparatur mit Rückflusskühler:



- Überführen Sie das Rohprodukt (= Produkt vor der Reinigung) in einen sauberen 100 ml-Rundkolben und fügen einen Rührkern hinzu.
- Geben Sie zunächst eine kleinere Menge Ethanol, ca. 15 ml, hinzu und setzen den Rückflusskühler auf. Anschließend beginnen Sie unter Rühren zu erhitzen. Schließlich fügen Sie tropfenweise weiteres Ethanol über den Kühler hinzu (durch das Loch oben), bis das zum Lösen des Produktes benötigte Lösungsmittelvolumen erreicht wurde.
- Lassen Sie die heiße Lösung langsam abkühlen, und Stellen Sie sie noch 5 Minuten ins Eis-Wasser-Bad.
- Danach saugen Sie die Lösung durch den Büchner-Trichter (siehe oben) ab.
- Waschen Sie das Produkt auf dem Filterpapier einmal mit wenig Ethanol gewaschen (= mit etwas Ethanol übergossen und abgesaugt).
- Saugen Sie noch weiter ab, bis das Produkt möglichst trocken ist.
- Wiegen Sie ein Uhrglas aus und notieren Sie das Gewicht und Ihren Namen auf dem Uhrglas und überführen Sie dann das Produkt auf Ihr Uhrglas.
- Übergeben Sie das Uhrglas der Laboraufsicht zum Trocknen (Trockenzeit: 30 Minuten bei 70 °C). Sie erhalten das Produkt nach dem Trocknen zurück.

Anmerkung:

Die DC-Kontrolle können Sie vor oder nach dem Trocknen durchführen.

**Entsorgung:**

Alle Flüssigkeiten werden in den Lösungsmittelabfall entsorgt.
Alle Feststoffe, Filterpapiere etc. kommen in den Feststoffabfall.

Charakterisierung

- Beschreiben Sie das Aussehen des Produktes.
- Bestimmen Sie die Ausbeute.
- Führen Sie eine Dünnschichtchromatographie durch.
- Geben Sie die R_f -Werte (= relative Laufstrecke) von Ausgangsstoff und Produkt an.

Antworten

- Aussehen des Präparates:

.....

- Theoretische Ausbeuteberechnung:

.....

.....

- Eigene Ausbeute in g und in % der Theorie:

.....

.....

- Für Startlinie, Frontlinie, Markierung von 2 Flecken:

- R_f -Wert des Ausgangsstoffes:

.....

.

- R_f -Wert des Produktes:

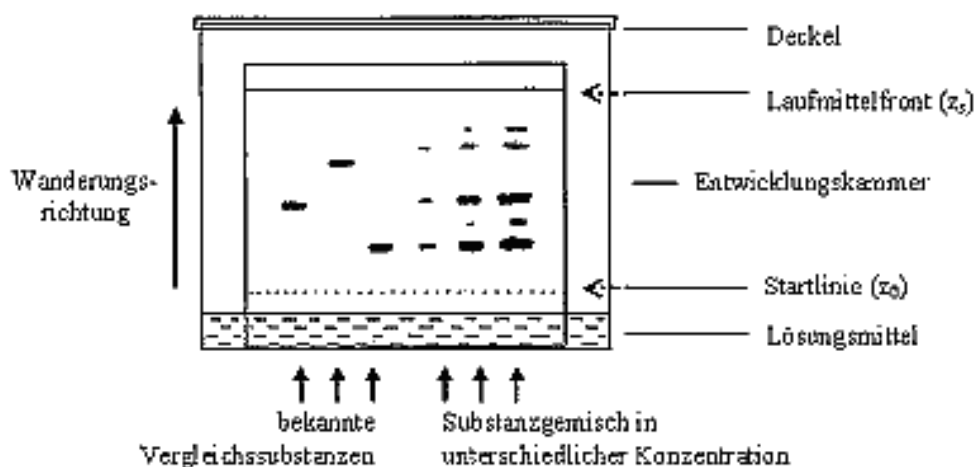
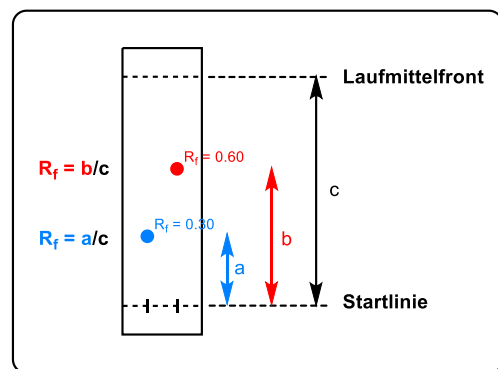
.....

Einführung:

Dünnschichtchromatographie (DC)

Die Dünnschichtchromatographie ist eine Stofftrennungsmethode, die häufig zu analytischen Zwecken eingesetzt wird. In einem Lösungsmittel gelöste Substanzproben werden punktförmig auf eine mit einer Trägersubstanz (Kieselgel oder Aluminiumoxid, stationäre Phase) beschichteten Platte (Aluminium oder Glas) aufgetragen. Man stellt die DC-Platte in eine Entwicklungskammer mit einem geeigneten Lösungsmittel (mobile Phase). Das Lösungsmittel wandert die DC-Platte hinauf und nimmt die aufgetragenen Substanzen mit. Polare Substanzen haften stärker an der stationären Phase als unpolare, sodass eine Auftrennung von Stoffgemischen nach der Polarität erfolgt. Die Qualität der Auftrennung kann durch die Wahl des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches bzw. die stationären Phase beeinflusst werden. Die Visualisierung (das Sichtbarmachen) der Substanzflecken (Spots) kann bei UV-aktiven Substanzen durch UV-Licht erfolgen. Für nicht UV-aktive Substanzen kann auf eine Vielzahl von Färbereagenzien zurückgegriffen werden.

Der **R_f-Wert** ist die relative Laufhöhe einer Substanz. Man ermittelt ihn, indem man die Laufhöhe des Substanzflecks durch die Gesamtlaufstrecke des Lösungsmittels teilt. So erhält man einen Wert zwischen 0 und 1. Bei gleicher Trägersubstanz und gleichem Lösungsmittel(gemisch) ist der R_f-Wert einer Substanz konstant und kann zur Identifikation verwendet werden.



Versuch 2: Dünnschichtchromatographie (DC)

Durchführung:

- Geben Sie eine kleine Menge des Produkts (Mikrospatelspitze) in das leere Schnappdeckelglas 2. Das Schnappdeckelglas 1 enthält eine kleine Menge des 1,4-Dimethoxybenzols.
- Lösen Sie beide Proben in 3 - 5 Tropfen Aceton und tragen Sie die Lösungen mit Glaskapillaren auf die Dünnschichtplatte auf.
- Warten Sie, bis das Aceton verdunstet ist.
- Hinweise:
 - Die Startlinie sollte mindestens 5 mm oberhalb des Füllstandes des Laufmittels liegen.
 - Die Dampfphase der Entwicklungskammer sollte mit Laufmitteldampf gesättigt sein, die Kammer sollte also bereits einige Minuten vor der Entwicklung der DC-Platte mit Laufmittel befüllt sein. Zu diesem Zweck kann man zusätzlich ein Filterpapier in die Kammer stellen,
 - Die Proben sollten sowohl in ausreichend Abstand zueinander als auch zum Rand der Dünnschichtplatte aufgetragen werden.
 - Statt des Auftragens eines großen Fleckes Probelösung sollte auf dieselbe Stelle mehrmals ein winziger Punkt der Probelösung aufgetragen werden.
 - Die Unterkante des Probenfleckes darf nicht in den Laufmittel-Vorrat hineinragen!
 - Die Laufmittelfront darf die Oberkante der DC-Platte nicht erreichen.
- Entwickeln Sie die DC-Platten mit Petrolether als Laufmittel. Befüllen Sie dazu die DC-Kammer mit Petrolether (Füllhöhe ca. 0,5 cm)
- Wenn die Laufmittelfront ca. 0,5 cm unter dem Ende der DC-Platte angekommen ist, entnimmt man die Platte mit einer Pinzette und markiert mit einem Bleistiftstrich, bis wohin die Laufmittelfront gewandert ist
- Halten Sie die DC-Platte unter die UV-Lampe und umkreisen Sie die Substanz-Spots mit dem Bleistift.
- Bestimmen Sie die R_f -Werte vom 1,4-Dimethoxybenzol und vom Produkt.