

## 2.2B

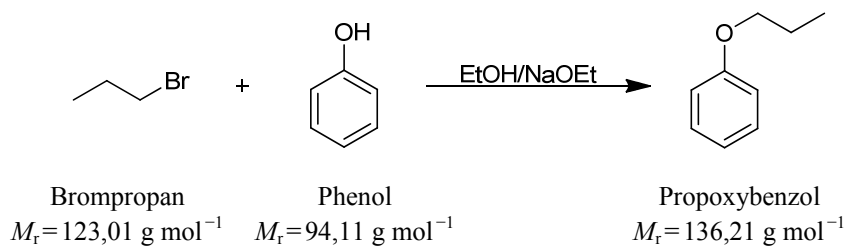
### Herstellung von Propoxybenzol (Phenylpropylether)

#### Chemikalien

1,15 g (50 mmol) Natrium	R: 14, 15, 34 S: 5.1, 8, 43.11	
8,56 g (69 mmol) Brompropan	R: 10, 20 S: 9, 24	<i>K<sub>p</sub></i> =71 °C
4,70 g (50 mmol) Phenol	R: 24, 25, 45 S: 28.2, 45	
125 mL Ethanol (absolut)	R: 11 S: 9, 16	<i>K<sub>p</sub></i> =78 °C
100 mL MTBE	R: 11, 36, 37, 38 S: 9, 16, 26, 33, 36, 39	<i>K<sub>p</sub></i> =55 °C
Natronlauge (5%)	R: 34 S: 2, 26, 27, 37, 39	
Kaliumiodid	R: – S: –	
Magnesiumsulfat	R: – S: 22, 24, 25	

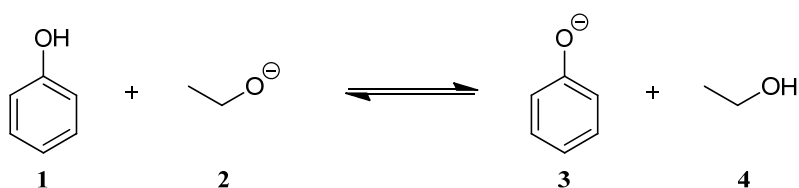
R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 14:	Reagiert heftig mit Wasser
R 15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 24:	Giftig beim Berühren mit der Haut
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 45:	Kann Krebs erzeugen
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 29:	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

## Reaktionsgleichung

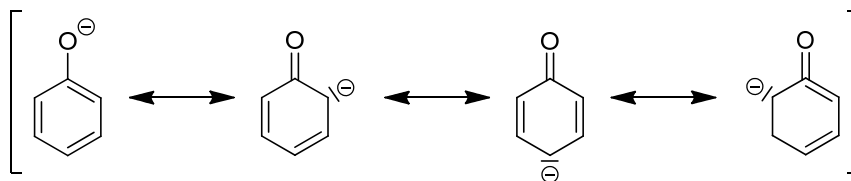


## Reaktionsmechanismus

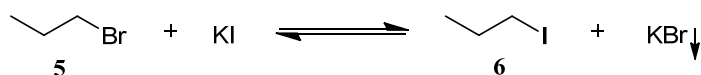
Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine WILLIAMSON'sche Ethersynthese. Im ersten Schritt wird zunächst aus Phenol **1** und einem Ethanolat-Ion **2** ein Phenolat-Ion **3** gebildet, da das stärker saure Phenol ( $pK_S=10$ ) mit dem stärker basischen Ethanolat-Ion zum schwächer basischen Phenolat-Ion und zum schwächer sauren Ethanol **4** ( $pK_S=15,9$ ) reagiert (Prinzip: Die stärkere Säure verdrängt die schwächere aus ihrem Salz.).



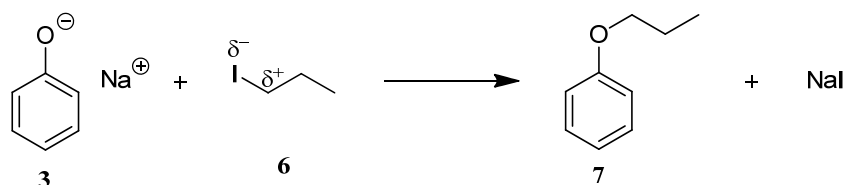
Das Phenolat-Ion ist aufgrund von Mesomerie besonders stabilisiert, worauf der saure Charakter des Phenols beruht.



Es reagiert ferner das Brompropan **5** mit dem zugegebenen Kaliumiodid zu Iodpropan **6** und Kaliumbromid, welches ausfällt da es in Ethanol schwerlöslich ist, und somit die Triebkraft dieser Teilreaktion bedingt. Außerdem hat man somit den folgenden Reaktionsschritt erleichtert, da Iod wegen seiner geringeren Elektronegativität und größeren Polarisierbarkeit eine bessere Abgangsgruppe darstellt als Brom.



Zuletzt erfolgt die Umsetzung des Phenolat-Ions **3** mit Iodpropan **6**. Das  $\alpha$ -ständige Kohlenstoffatom des Iodpropan wird gemäß  $S_N2$  nucleophil vom Sauerstoff des Phenolat-Ions angegriffen; es entsteht Propoxyphenyl-ether **7** und Natriumiodid.



## Durchführung

Zunächst wurde eine Lösung aus 1,22 g Natrium in 105 mL absolutem Ethanol sowie eine Lösung von 4,70 g Phenol in 30 mL absolutem Ethanol angesetzt und diese unter Rühren addiert. Wegen der Annahme eines geringen Wassergehaltes im Ethanol wurde etwas Natrium im Überschuss eingesetzt, dieses löste sich jedoch nur langsam, da vermutlich eine starke Oxidschicht störte. Anschließend wurden 8,56 g Brompropan und eine Spatelspitze Kaliumiodid zur Lösung gegeben.

Aus Zeitgründen konnte nicht wie geplant 2,5 h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss destilliert werden, sondern nur etwa 2 h; die milchig-weiße Lösung wurde stehen gelassen.

Am nächsten Versuchstag wurde das Ethanol bei 76-78 °C abdestilliert und der Destillationsrückstand in 35 mL 5%ige Natronlauge gegossen, um noch vorhandenes Phenol zu neutralisieren. Nach fünfmaligem Extrahieren mit je 20 mL MTBE wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die nun klare Flüssigkeit wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, worauf sich zwei Phasen bildeten. Nach erneuter Zugabe von MTBE lag wieder nur eine Phase vor, somit wurde Wasser als zweite Phase ausgeschlossen. Am Rotationsverdampfer wurde ein Teil des Lösemittels abgedampft und an einem weiteren Tag wurde die verbliebene Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Zuerst wurde bei etwa 50-55 °C noch MTBE überführt, dies wurde durch einen Brechungsindexvergleich überprüft. Bei etwa 67 mbar konnte bei etwa 130 °C das Produkt überführt werden. Wahrscheinlich war vor dem Einschalten des Vakuums die Lösung nicht weit genug abgekühlt, so dass etwas Substanz in den Kühler spritzte und anschließend das Destillat etwas trübte. Die geringe Produktausbeute kann u. a. auf das mehrmalige Überführen in andere Gefäße zurückgeführt werden.

## Auswertung

Einwaage an Phenol:	4,70 g (50 mmol)
theoretische Ausbeute an Phenylpropylether:	6,80 g (50 mmol)
Literaturausbeute [1]:	5,40 g (80% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	4,28 g (31,5 mmol; 62,9% der Theorie, 79,3% der Literatur)

## Literatur

[1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, 198.