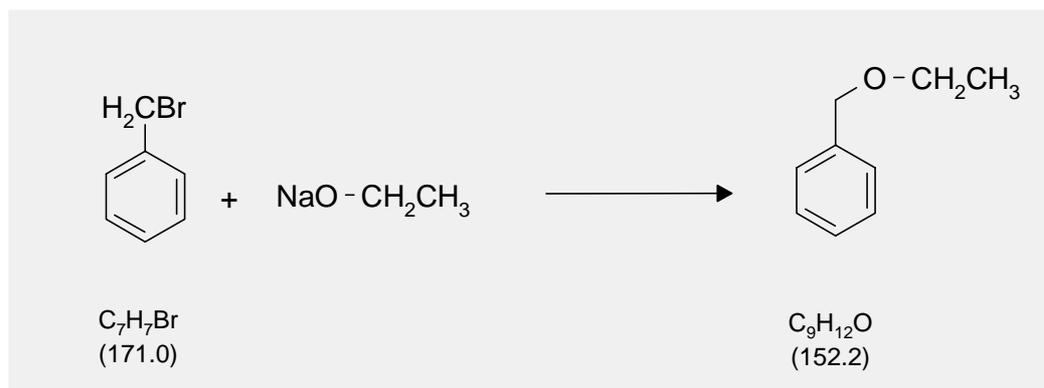


3.2 Umsetzung von Benzylbromid mit Natriumethanolat zu Benzylether (Williamson'sche Ethersynthese)



Arbeitsmethoden: 3-Halskolben-Reaktionsapparatur, Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Chemikalien

Benzylbromid: R: 36/37/38; S: 39; Sdp. 198 °C, 90 - 93 °C/16 hPa; Schmp. -3 °C; $d = 1.44$; $n_D^{20} = 1.5752$; Flammpunkt: 92 °C; Dampfdruck 127 °C: 104 hPa;

Achtung: Benzylbromid wirkt tränenreizend (es ist ein "Lakrimator"), Einmalhandschuhe tragen, benetzte Stellen sofort mit NaHCO_3 -Lösung und viel Wasser waschen!

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

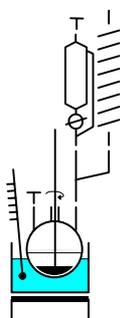
Natrium: R 14/15-34; S 5-8-43-45; Schmp. 97 °C!

Achtung: Natrium wirkt ätzend auf der Haut (durch Bildung von NaOH) und reagiert sehr heftig mit Wasser unter Bildung leichtentzündlicher Gase (Wasserstoff). Unbedingt die unten beschriebene Arbeitsweise beachten, Rücksprache mit dem Assistenten. Natriumreste und mit Natrium verunreinigte Geräte ($\rightarrow E_1$).

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Durchführung der Reaktion

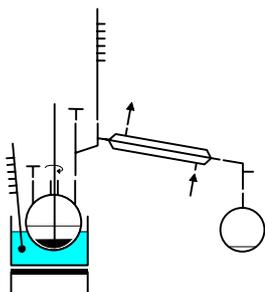
Betriebsanweisung beachten! Arbeiten im Abzug.



In einer 250 ml-Dreihalskolben-Reaktionsapparatur mit KPG-Rührer, Anschützaufsatz, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 80 ml Ethanol (**mind. 99%!**) vorgelegt.

Man befreit jetzt so schnell als möglich auf einer Filterpapierunterlage ein Stück Natrium mit einem Messer von den Oxidationskrusten und bewahrt in einem Wägegläschen in Cyclohexan auf. Man drückt nun das Natrium auf einem Stück Filterpapier ab und wiegt - wiederum so schnell als möglich - auf einem Rundfilter 4.60 g (0.20 mol) Natrium ab; man bewahrt erneut in Cyclohexan auf. Natriumreste und mit Natrium verunreinigte Geräte ($\rightarrow E_1$).

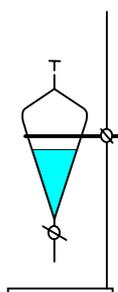
Jetzt gibt man das Natrium in Schnitzeln portionsweise über den freien Schliff unter Rühren so zum Ethanol, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Dazu wird der Schliffstopfen jeweils nur bei der Zugabe der Natriumschnitzel kurz entfernt, danach sofort wieder verschlossen. Man rührt, bis sich das Natrium vollständig gelöst hat.



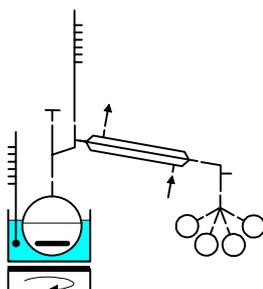
Man lässt die Natriumethanolat-Lösung auf Raumtemperatur abkühlen (evtl. kann der Reaktionskolben in ein kaltes Ölbad getaucht werden), füllt eine Mischung von 14.3 ml (20.5 g, 0.12 mol) Benzylbromid und 20 ml Ethanol (mind. 99%!) in den Tropftrichter ein und tropft dann diese Mischung unter Rühren innerhalb von 15 min zu. Man erhitzt noch 2 h unter Rühren und Rückfluss zum Sieden, hierauf lässt man abkühlen.

Isolierung und Reinigung

Man entfernt den Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflusskühler und setzt eine Destillationsbrücke auf. Danach destilliert man aus dem 3-Halskolben im Ölbad das Ethanol weitgehend ab (bis max 110 °C Ölbadtemperatur!) ($\rightarrow E_2$), gibt 150 ml *tert*-Butylmethylether und zum Lösen der abgeschiedenen Salze 100 ml Wasser zu, rührt bis zur völligen Auflösung der Salze und überführt die Mischung in einen Scheidetrichter. Die Wasserphase (unten) wird abgetrennt, die organische Phase wird mit 20 ml 2 N HCl und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow E_3$). Die organische Phase wird über wenig Natriumsulfat getrocknet.



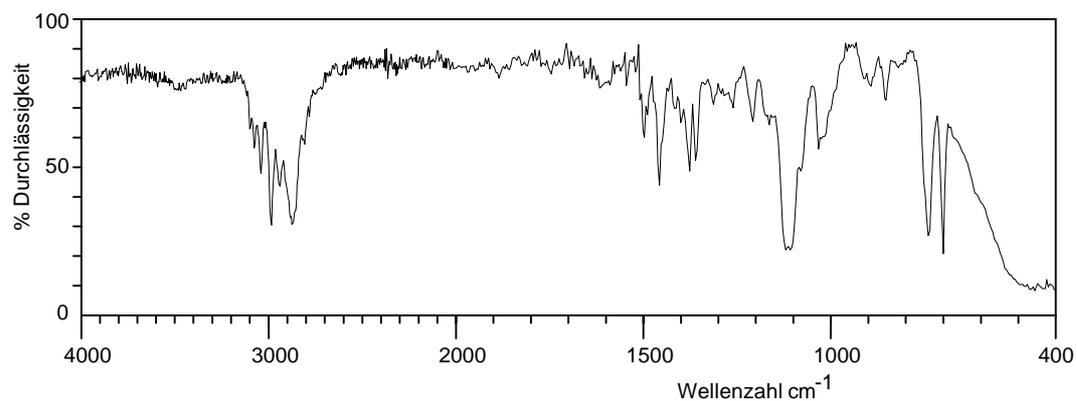
Man saugt vom Trockenmittel auf einem kleinem Büchnertrichter ab ($\rightarrow E_4$), wäscht mit 10 ml *tert*-Butylmethylether nach und destilliert das Solvens am Rotationsverdampfer aus einem tariertem 250 ml NS 14.5-Rundkolben ab ($\rightarrow R_1$). Der verbleibende ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!



In den Destillationskolben mit dem Rohprodukt wird ein Magnetrührstab gegeben, eine NS14.5-Destillationsbrücke mit Spinne und tarierten Kölbchen (≤ 25 ml) aufgesetzt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) im Ölbad fraktionierend destilliert. Nach Auffangen eines Vorlaufs wird das bei konstantem Siedepunkt (75 - 77 °C/20 hPa) übergehende Produkt in einem Vorlagekölbchen aufgefangen, Ausb. 12.4 - 14.2 g (68 - 78 %), $n_D^{20} = 1.4955$.

Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

- E₁:** Natriumreste und mit Natrium verunreinigte Geräte werden vorsichtig in Isopropanol gegeben. Nach beendeter Reaktion wird die Isopropanol-Lösung nach Neutralisation zum wässrigen halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂:** Das abdestillierte Ethanol kann nicht recycelt werden und muss in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** gegeben werden.
- E₃:** Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₄:** Trockenmittel und Filterwatte in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂**.
- E₅:** Destillationsrückstand mit wenig Aceton lösen und in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben.
- R₁:** Das abdestillierte Lösungsmittel in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* geben.

IR-Spektrum von Benzylethylether (Film)

Valenzschwingungen: =C-H (aromatisch): 3040, 3070, 3090; C-H: 2800; 2870, 2940, 2980; C-O-C: 1105, 1120 m^{-1} .

Ergebnis und Schlussfolgerung

- Die Umsetzung von Benzylbromid und anderen primären und sekundären aliphatischen Halogeniden mit Natriumalkoholaten ist eine ausgezeichnete Methode zur Synthese von Dialkyl- und Alkyl-arylethern. Diese Methode wird nach ihrem Entdecker Williamson'sche Ethersynthese genannt.