



# Elektrophile aromatische Substitution

Ein Praxistag für Klassen der Sek II



*Juniorlabor*  
Merck // TU Darmstadt

Name: .....

Datum: .....

## Inhaltsverzeichnis

1	Sicheres Arbeiten im Labor .....	2
2	Einführung in das Thema .....	3
3	Synthese von 1,4-Di- <i>t</i> -butyl-2,5-dimethoxybenzol .....	5
3.1	Durchführung: .....	6
3.2	Aufarbeitung.....	7
3.2.1	Durchführung:.....	7
3.3	Umkristallisieren.....	9
3.3.1	Durchführung:.....	9
3.3.2	Aussehen und Ausbeute .....	11
3.4	Dünnschichtchromatographie (DC) .....	12
3.4.1	Durchführung:.....	12
4	Sicherheitshinweise Gefahrenstoffe .....	14

# 1 Sicheres Arbeiten im Labor

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. Lies vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung.
9. Frage bei Problemen deinen Betreuer. Und lasse den Versuchsaufbau stets von deinem Betreuer kontrollieren!
10. Lies die Beschriftung von Chemikalien genau, bevor du sie verwendest.
11. Gehe sorgfältig und sachgerecht mit allen Laborgeräten um!
12. **Abfälle dürfen nicht ohne Erlaubnis in den Ausguss entsorgt werden. In der Regel stehen Kanister zur Entsorgung bereit. Achte auf die Anweisungen zur Entsorgung von Chemikalienabfällen. Frage auch hier im Zweifel immer das Laborteam.**
13. Halte die Laborräume sauber!
14. Wasche dir nach dem Verlassen des Labors unbedingt die Hände!
15. Wenn du beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen bist, wasche die Hautstelle sofort ab!
16. Chemikalien darf man nicht probieren.
17. Prüfe den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!

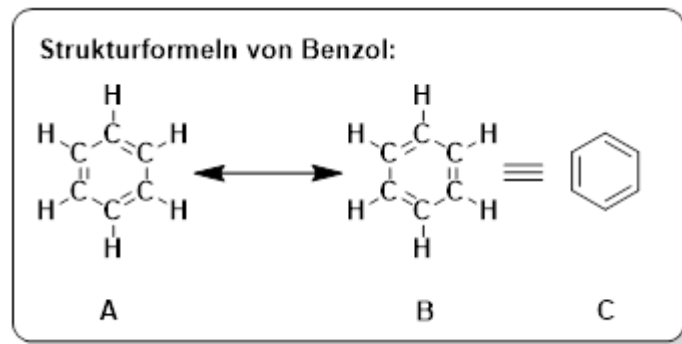
## 2 Einführung in das Thema

### 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.

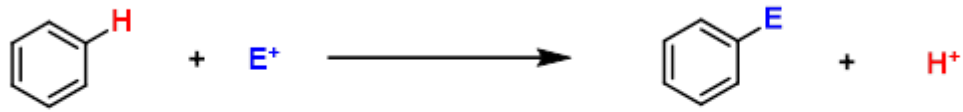


Benzol hat das für Aromaten typische ringförmige konjugierte Doppelbindungssystem, d.h. im Ring wechseln sich C-C-Einfach- und Doppelbindungen ab. Normalerweise kann man C-C-Einfach- und Doppelbindungen an der Bindungslänge unterscheiden: Doppelbindungen sind kürzer. Im Benzol ist das jedoch anders – 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<sup>+</sup> 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:

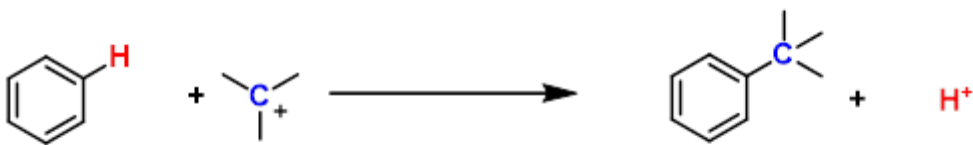
**Elektrophile aromatische Substitution:**



$\text{E}^+$  = Elektrophil

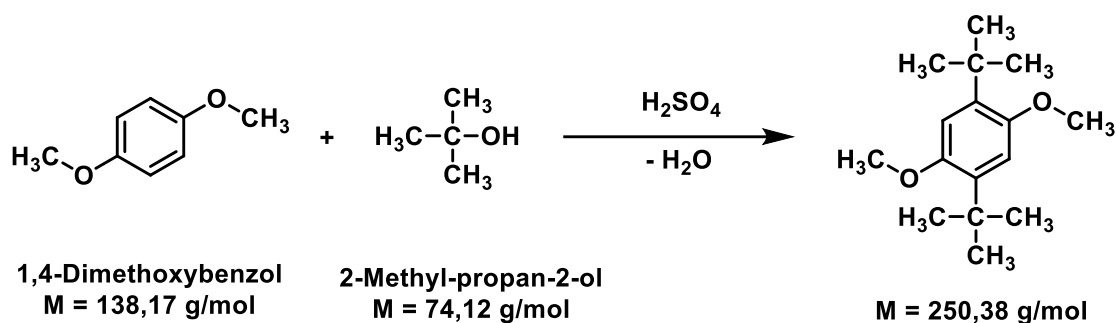
Wenn das Elektrophil ein Carbokation ist, nennt man die Reaktion Friedel-Crafts-Alkylierung.

**Friedel-Crafts-Alkylierung:**



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

Reaktionsgleichung:

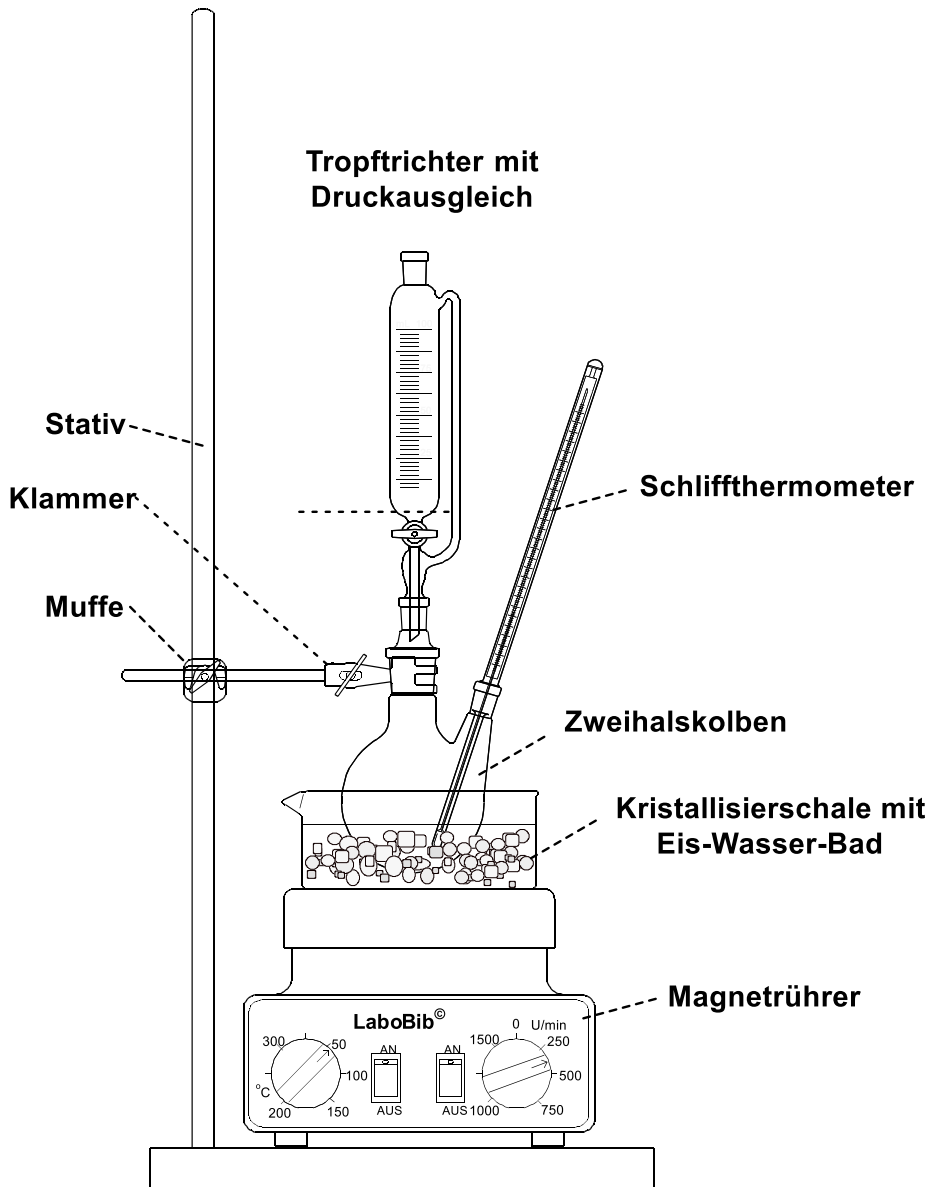


Geräte	
Zweihalsrundkolben 100 ml	Uhrglas
Magnetrührstäbchen („Rührfisch“)	3 Kapillaren zu Auftragen der DC-Proben
Magnetrührer	Dünnschichtplatte UV 254
Messzylinder 50 ml, 10 ml	2 Schnappdeckelgläser klein für DC
Eis-Wasser-Bad (Kristallisierschale)	Becherglas (400 ml, weite Form)
Schliffthermometer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

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

### 3.1 Durchführung:

- In einen 100 ml-Zweihalskolben werden 3,90 g 2-Methylpropan-2-ol (*t*-Butanol) gegeben.
- Fügen Sie die 3,00 g 1,4-Dimethoxybenzol und 10 ml Eisessig sowie ein Rührstäbchen hinzu.
- Verschließen Sie den schmalen Hals des Zweihalskolbens mit dem Schliffthermometer.
- Setzen Sie einen 50 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich auf den Zweihalskolben und stellen Sie sicher, dass der Hahn geschlossen ist (= quer steht).
- Befüllen Sie den Tropftrichter 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).
- So sieht der fertige Aufbau aus:



- 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, wird nach jeder Zugabe von Säure der Kolben vorsichtig geschwenkt.
- Ist die Zugabe der Schwefelsäure beendet, wird das Eisbad entfernt und der Inhalt des Kolbens bei Raumtemperatur noch 15 Minuten gerührt.

## 3.2 Aufarbeitung

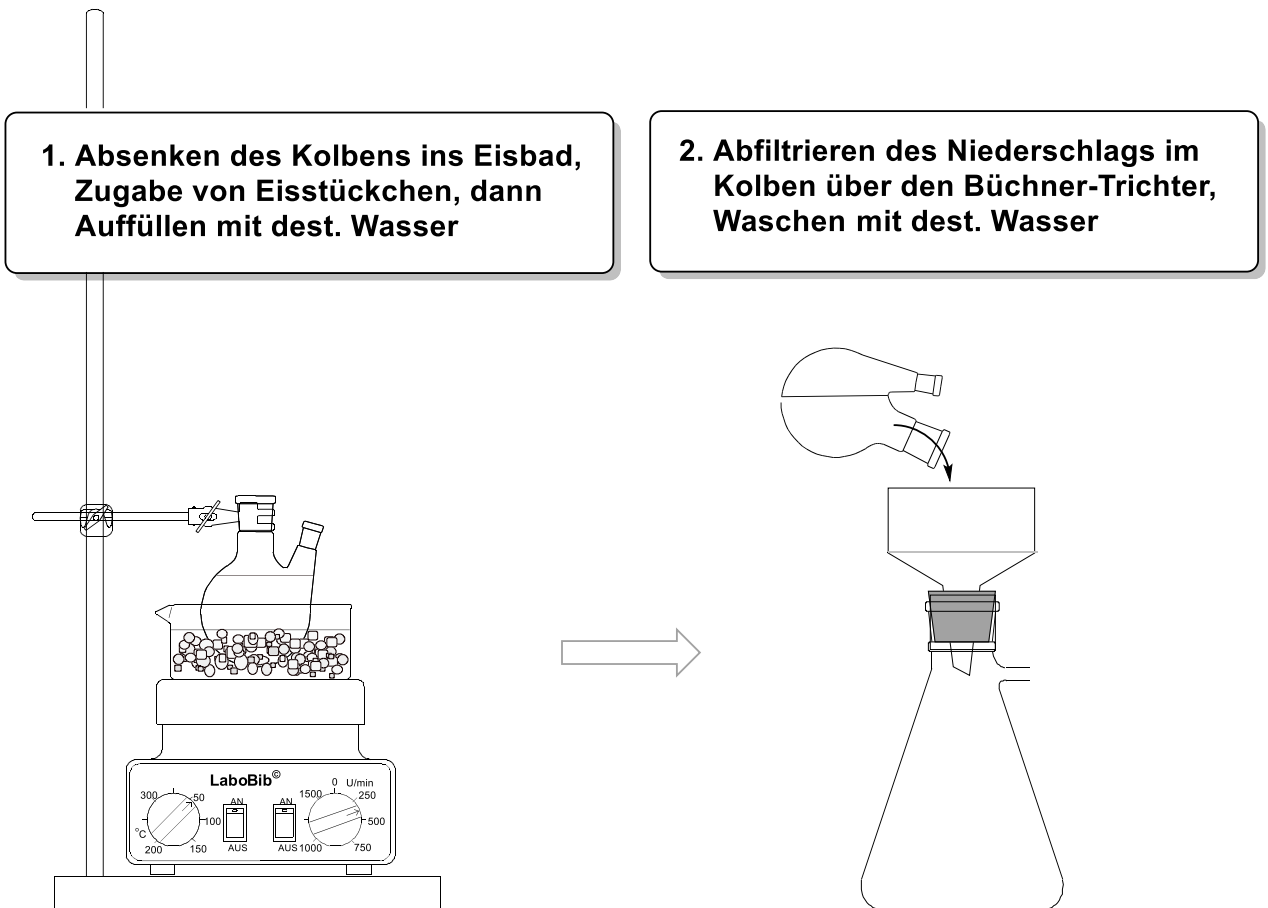
### Infotext Aufarbeitung

Bei der **Aufarbeitung** 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.

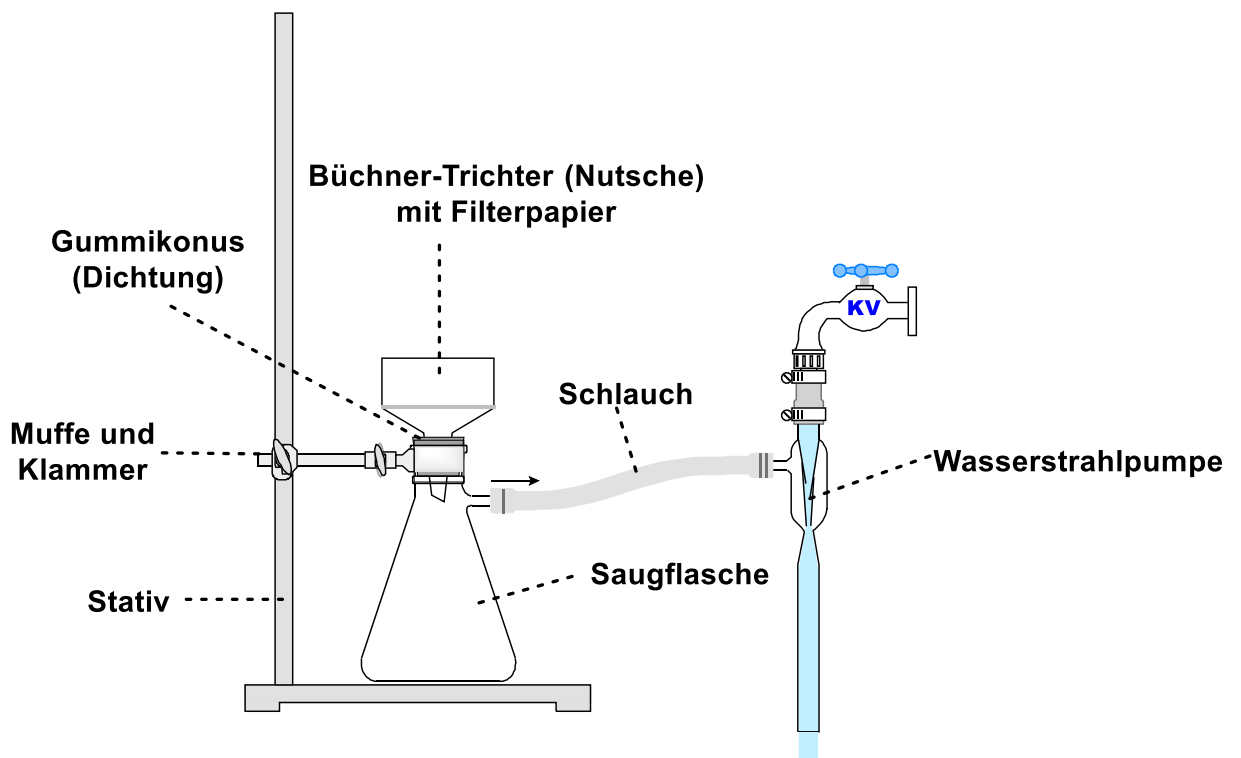
### 3.2.1 Durchführung:

- Zur Aufarbeitung wird der Kolben wieder ins Eis-Wasser-Bad gehängt.
- Man gibt vorerst einige kleine Eisstückchen zum Reaktionsgemisch, rührt um und füllt dann mit Wasser auf, bis der Kolben fast voll ist.





- Das ausgefallene Produkt wird durch den Büchner-Trichter abgesaugt, zweimal mit kaltem Wasser gewaschen (= mit kleinen Mengen Wasser übergossen) und einige Minuten trocken gesaugt.



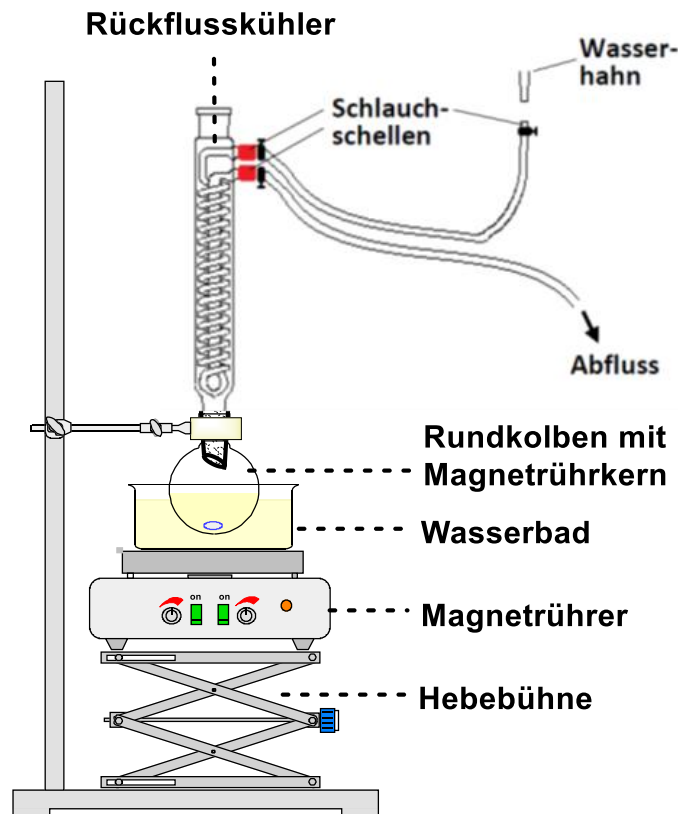
### 3.3 Umkristallisieren

#### **Infotext Umkristallisieren**

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.

#### 3.3.1 Durchführung:

- Das Rohprodukt (= Produkt vor der Reinigung) wird aus Ethanol umkristallisiert. Dazu wird das Rohprodukt in ca. 20-25 ml Ethanol in der Hitze in Lösung gebracht. Das geschieht in folgender Apparatur mit Rückflusskühler:



- Das Rohprodukt (= Produkt vor der Reinigung) wird in einen sauberen 100 ml-Rundkolben überführt und ein Rührstäbchen hinzugefügt.
- Man gibt zunächst eine kleinere Menge Ethanol, ca. 15 ml, hinzu und setzt den Rückflusskühler auf. Anschließend beginnt man unter Rühren zu erhitzen. Schließlich folgt das tropfenweise Hinzufügen von weiterem Ethanol über den Kühler (durch das Loch oben), bis das zum Lösen des Produktes benötigte Lösungsmittelvolumen erreicht wurde.
- Man lässt die heiße Lösung langsam abkühlen, stellt sie noch 5 Minuten ins Eis-Wasser-Bad und saugt durch den Büchner-Trichter (siehe oben) ab.

- Das Produkt auf dem Filterpapier wird einmal mit wenig Ethanol gewaschen (= mit etwas Ethanol übergossen und abgesaugt).
- Anschließend wird abgesaugt, bis das Produkt möglichst trocken ist.
- Schließlich wird das Produkt auf ein tariertes Uhrglas gebracht (Gewicht aufschreiben!) und gewogen.<sup>1</sup>
- Es wird die Ausbeute bestimmt und eine Dünnschichtchromatografie (DC) durchgeführt (siehe 3.3.2 und 3.4.).

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

---

<sup>1</sup> Wenn viel Zeit ist, kann das Produkt zum Trocknen eine halbe Stunde bei 70 °C in den Trockenschrank gestellt werden. Die DC-Kontrolle kann schon vor dem Trocknen durchgeführt werden.

### 3.3.2 Aussehen und Ausbeute

- Beschreiben Sie das Aussehen des Produktes:

.....

.....

.....

- Wie viel Acetylsalicylsäure kann maximal entstehen (theoretische Ausbeute?)

- Bestimmen Sie die Ausbeute:

**Masse Produkt:**.....

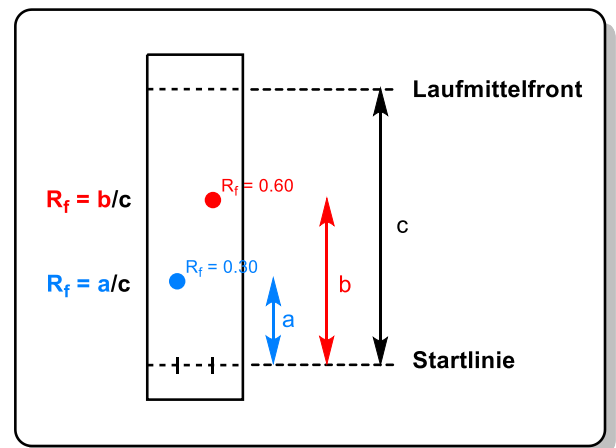
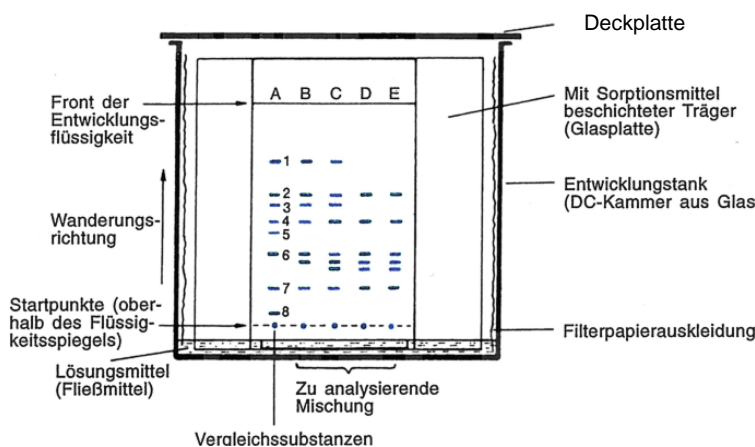
**Stoffmenge Produkt:**.....

$$Ausbeute = \frac{\textit{tatsächliche Stoffmenge an Produkt}}{\textit{theoretische Ausbeute an Produkt}} \times 100\%$$

**Ausbeute:**.....

### 3.4 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 stationäre 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<sub>f</sub>-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<sub>f</sub>-Wert einer Substanz konstant und kann zur Identifikation verwendet werden.

#### 3.4.1 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 verdampft 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 Auftrags 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.

➤  **$R_f$ -Wert von 1,4-Dimethoxybenzol:**.....

➤  **$R_f$ -Wert des Produktes:**.....

**Skizze des Dünnschichtchromatogramms:**

## 4 Sicherheitshinweise Gefahrenstoffe

Gefahrstoffe		
Stoff	GHS-Symbol	H- und P-Sätze
2-Methylpropan-2-ol ( <i>tert</i> -Butanol)		H225, H332, H319, H335 P210, P305+P351+P338, P403+P233
1,4-Dimethoxybenzol	-	-
konz. Schwefelsäure		H290, H314 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310
Essigsäure (Eisessig)		H226, H290, H314 P210, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310
Ethanol		H225, H314 P210, P240, P305+P351 +P338, P403+P233
Aceton		H225, H319, H336 P210, P240, P305+P351+P338, P403+P233
Petrolether		H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411 P210, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310

				
<b>Schutzbrille</b>	<b>Schutzhandschuhe</b>	<b>Belüftung</b>	<b>Abzug</b>	<b>Brandschutz</b>