

2.9B

Herstellung und Oxidation von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol

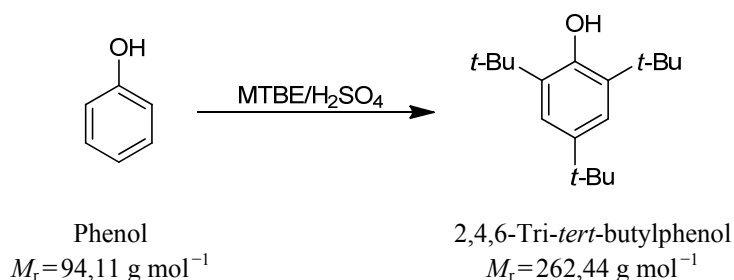
Chemikalien

4,7 g (50 mmol) Phenol	R: 24, 25, 45 S: 28.2, 45	
17,6 g (200 mmol) <i>tert</i> -Butylmethylether	R: 11, 36, 37, 38 S: 9, 16, 26, 29, 33, 36	$K_p=55\text{ °C}$
15,3 g (150 mmol) Schwefelsäure	R: 35 S: 2, 26, 30	
10 g Kaliumhexacyanoferrat(III)	R: – S: 22, 24, 25	
50 mL Kalilauge ($c=2\text{ mol L}^{-1}$)	R: 34 S: 2, 26, 27, 37, 39	
40 mL Cyclohexan	R: 11 S: 9, 16, 33	$K_p=80-81\text{ °C}$
Ethanol	R: 11 S: 7, 16	$K_p=78\text{ °C}$

R 11:	Leichtentzündlich
R 24:	Giftig beim Berühren mit der Haut
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 35:	Verursacht schwere Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 45:	Kann Krebs erzeugen
S 2:	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 27:	Beschmutzte, getränkte Kleider sofort ausziehen
S 28:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen
S 30:	Niemals Wasser hinzugießen
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 39:	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

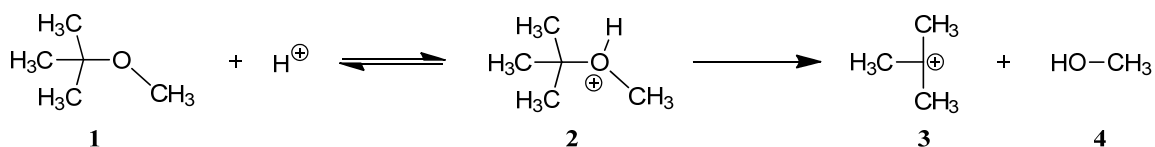
Herstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol

Reaktionsgleichung:

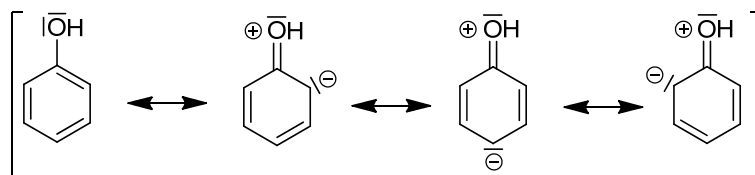


Reaktionsmechanismus:

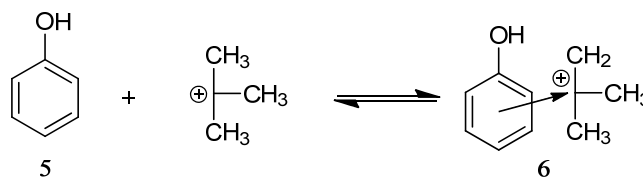
Im ersten Reaktionsteil erfolgt eine säurekatalysierte Etherspaltung: Der Ether **1** wird zunächst reversibel protoniert. Die protonierte Spezies **2** zerfällt in ein durch induktive Effekte stabilisiertes tertiäres Carbenium-Ion **3** und Methanol **4**.



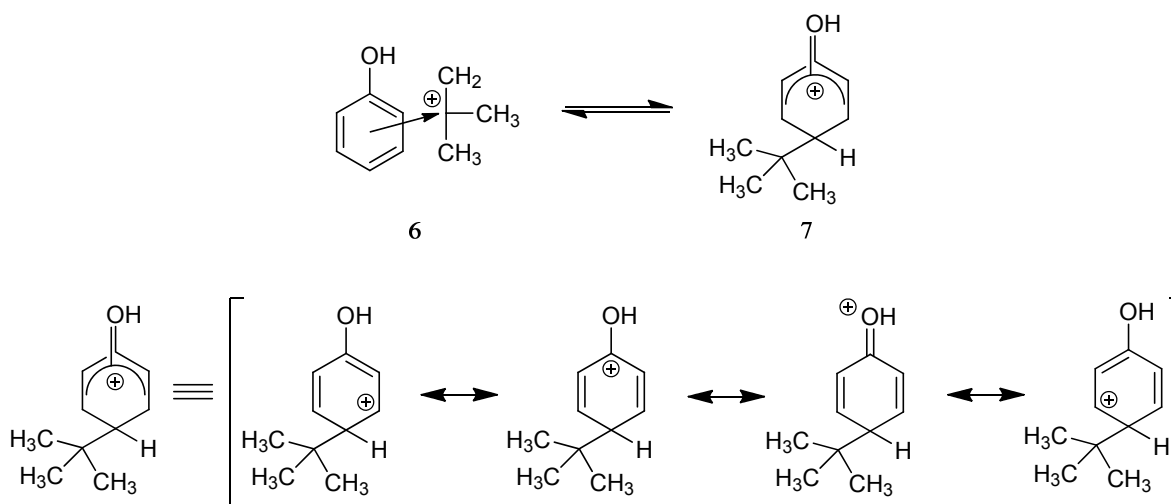
Im zweiten Reaktionsteil erfolgt eine elektrophile aromatische Substitution: Phenol ist ein gegenüber Benzol aktivierter Aromat; durch den +*M*-Effekt der Hydroxy-Gruppe ist die Elektronendichte in *o*- und *p*-Stellung leicht erhöht, was den Angriff eines Elektrophils gegenüber Benzol erleichtert.



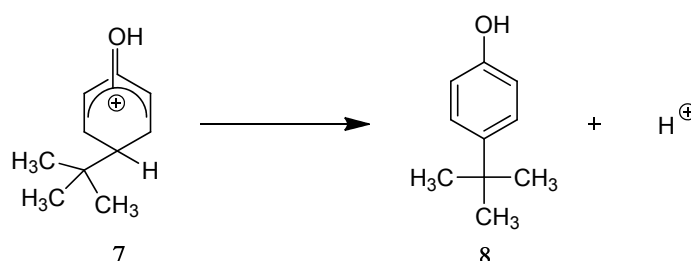
Das Carbenium-Ion bildet als Elektrophil mit dem elektronenreichen π -Elektronensextett des Phenols **5** einen *charge-transfer*-Komplex, einen sogenannten π -Komplex **6**.



Unter Umhybridisierung eines *o*- bzw. *p*-Kohlenstoffatoms von sp^2 nach sp^3 bindet sich das Elektrophil im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an dieses, wobei sich die in den Kern eingebrachte positive Ladung über die fünf anderen Kohlenstoffatome und das Sauerstoffatom verteilt. Das so entstandene mesomeriestabilisierte Phenonium-Kation **7** wird σ -Komplex genannt. Eine Bindung in der *meta*-Position findet nicht statt, da das dann entstehende Kation weniger mesomeriestabilisiert wäre. Nach POLANYI und HAMMOND ist anzunehmen, dass diese Reaktion einer höheren Aktivierungsenergie bedarf als die Reaktion in *o*- und *p*-Position und deshalb weitgehend unterbleibt.



Durch Rearomatisierung erfolgt die Produktbildung, indem der σ -Komplex in einer schnellen Reaktion deprotoniert wird.



Durch den schwachen induktiven Effekt der *tert*-Butyl-Gruppe wird der Benzolring weiterhin etwas aktiviert und somit kann ganz analog eine Mehrfachsubstitution erfolgen. Der erste Angriff eines Carbenium-Ions findet aus sterischen Gründen wahrscheinlich in der *p*-Position zur Hydroxy-Gruppe statt. Da bei der Substitution am bereits zweifach substituierten Aromaten näherungsweise der Einfluss der stärksten Gruppe maßgebend ist, erfolgt eine weitere Substitution in *o*-Position zur Hydroxy-Gruppe und nicht in *o*-Position zur *tert*-Butyl-Gruppe.

Durchführung:

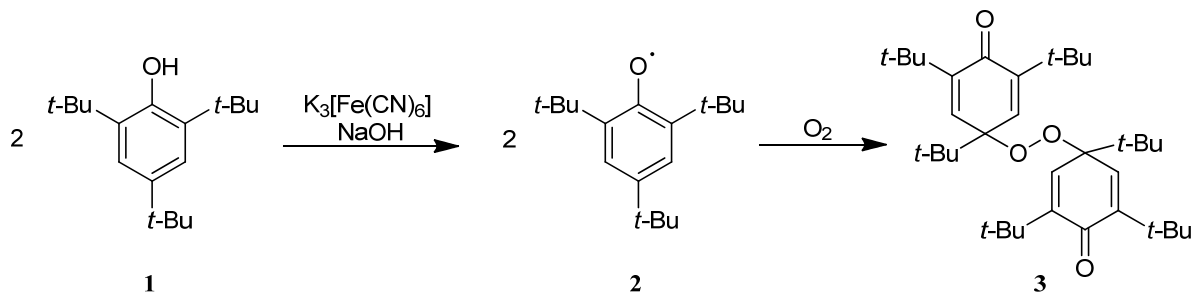
In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer wurden 4,7 g Phenol, in 17,6 g *tert*-Butylmethylether gelöst, vorgelegt. Unter Eiskühlung und Rühren wurden 15,3 g Schwefelsäure langsam zugetropft, anschließend wurde bei Raumtemperatur noch ca. eine Stunde gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und gewaschen, anschließende wurde im Exsikkator getrocknet, dem Schmelzpunkt nach jedoch nicht ausreichend genug.

Auswertung:

Einwaage an Phenol:	4,7 g (50 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	13,12 g
Literaturausbeute:	9,01 g (69% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	8,98 g (34,2 mmol; 68,4% der Theorie, 99,7% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	131 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	126 °C

Oxidation von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol

Reaktionsgleichung:



2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol

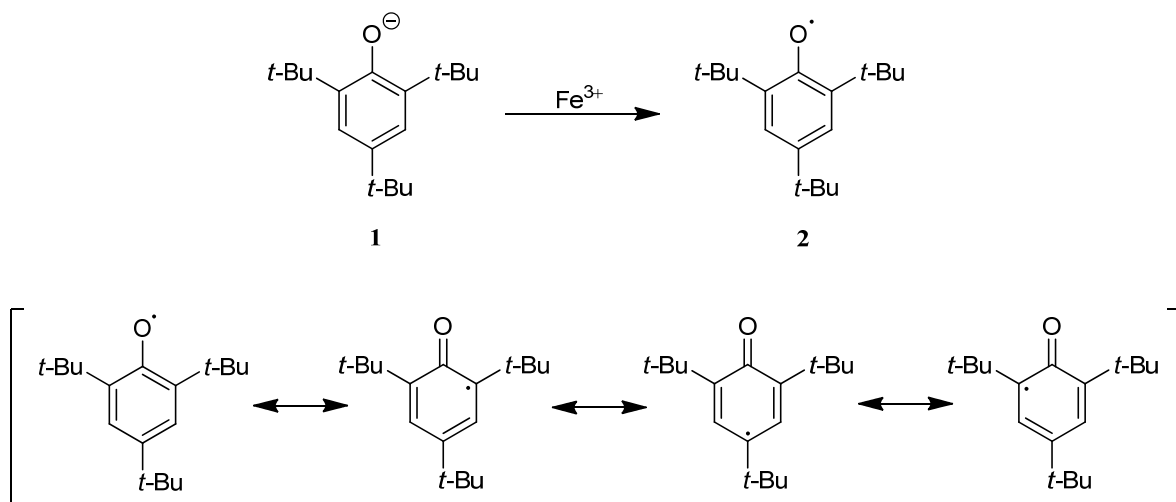
$M_r = 262,44 \text{ g mol}^{-1}$

Produkt

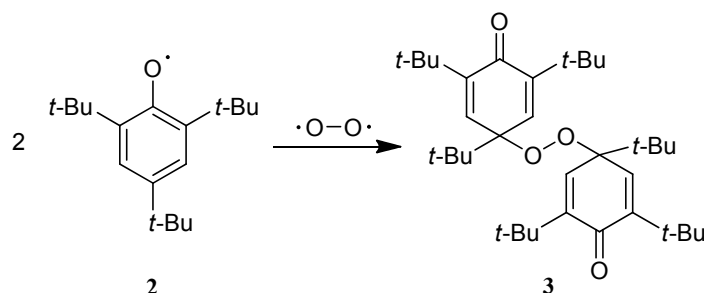
$M_r = 554,84 \text{ g mol}^{-1}$

Reaktionsmechanismus:

Das Tri-*tert*-butylphenol **1** liegt im basischen als Phenolat-Ion vor, dieses wird durch Einelektronenübergang am Sauerstoffatom zum Radikal **2** oxidiert, welches mesomeriestabilisiert und sterisch stabilisiert ist.



Durch Kombination zweier Radikale mit einem Sauerstoffmolekül, im Grundzustand ein Diradikal, entsteht das Produkt **3**. Ohne den Radikalfänger Sauerstoff würde wegen der großen Stabilität wahrscheinlich keine schnelle Dimerisierung in größerem Umfang stattfinden, aus sterischen Gründen speziell keine Verknüpfung über die beiden Sauerstoffatome.



Durchführung:

In einem Scheidetrichter wurden 2,62 g Tri-*tert*-butylphenol, in 20 mL MTBE gelöst, mit einer Lösung von 10 g rotem Blutlaugensalz in 50 mL zweimolarer Kalilauge 15 min. ohne zu Lüften geschüttelt, wobei sich die Mischung blaugrün färbte. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen und bis zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt. Die entstandenen schwarzblauen Kristalle wurden in 40 mL Cyclohexan aufgenommen und in einer Waschflasche mit Luft behandelt, bis die Lösung gelblich wurde. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert; die gelben Kristalle wurden gewaschen und getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenol:	2,62 g (10 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	2,79 g
Literaturausbeute [1]:	1,90 g (68% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	1,79 g (3,2 mmol; 64,2% der Theorie, 94,2% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	145 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	142-143 °C

Literatur

- [1] C. D. Cook, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75(24), 6242-6244.