



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Bromwasserstoff-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1-phenylethan zu Phenylacetylen

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	26.03.2021
Abgabe:	31.03.2021

Merseburg den 31.03.2021

1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch wird aus 1,2-Dibrom-1-phenylethan (siehe Protokoll vom 24.03.2021) mit Hilfe von Kaliumhydroxid, Ethanol und *tert*-Butylmethylether, Phenylacetylen hergestellt. Hauptsächlich werden in diesem Versuch arbeitsmethodische Kenntnisse zur Extraktion und Destillation von Stoffen benötigt. Die Destillationsprodukte werden mittels Refraktometer auf die Brechungsindizes untersucht und so die einzelnen Fraktionen miteinander verglichen. Zusätzlich wird diskutiert, wie sich mögliche Nebenprodukte mittels spektroskopischer Daten und einfachen Versuchen unterscheiden lassen.

Nachfolgend ist ein möglicher Mechanismus der Eliminierung dargestellt.

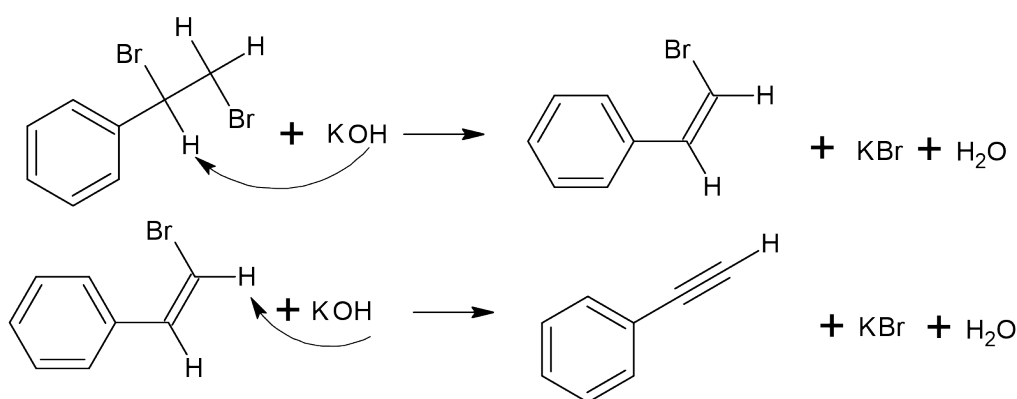


Abb. 1: möglicher Mechanismus der Eliminierung zu Phenylacetylen

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- 250 mL-Rundkolben
- Rückflusskühler
- Watte
- Trichter
- Rotationsverdampfer
- Destillationsspinne
- Kolben für Destillatfraktionen
- Destillationsbrücke
- großer Scheidetrichter
- Refraktometer
- Wasserschläuche
- Hebebühne
- Thermometer
- Löffel und Spatel
- Watte

Proben/Chemikalien:

- 21,78 g 1,2-Dibrom-1-phenylethan
- 21,34 g Kaliumhydroxid
- 26,4 mL Ethanol
- 100 mL Wasser
- 300 mL *tert*-Butylmethylether
- Natriumsulfat zu Trocknen
- Eisbad

3 Versuchsdurchführung

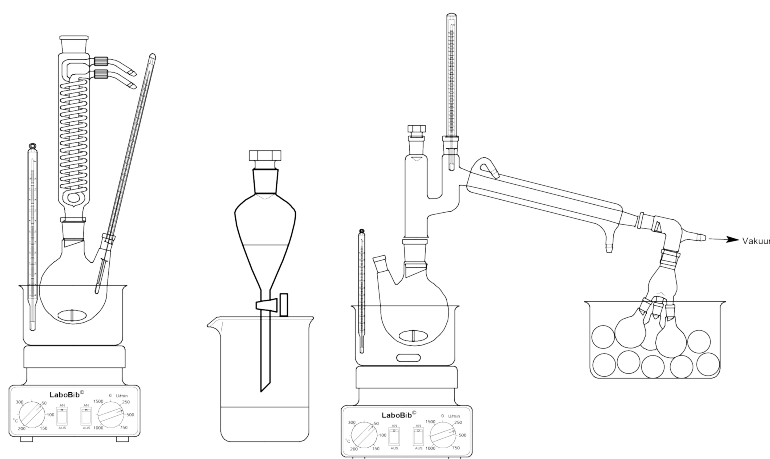


Abb. 2: schematischer Versuchsaufbau

Durchführung:

Begonnen wurde mit dem Zerkleinern von 21,78 g 1,2-Dibrom-1-phenylethan aus dem Versuch *Bromierung* und dessen Zugabe mit 21,34 g gepulvertem Kaliumhydroxid in einen 250 mL Rundkolben. Es folgte gründliches Mischen beider Stoffe im Reaktionskolben. Nach Aufsetzen des Rückflusskühlers begann die langsame Zugabe von 26,4 mL Ethanol. Es ist eine Gasentwicklung, sowie das Lösen der Stoffe in Ethanol zu einer orange farbenen Lösung zu beobachten. Nach dem die Reaktion abgeklungen war wurde wiederum ein Feststoff am Kolbenboden wahrgenommen und der Inhalt anschließend für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Im Versuch selbst scheint es so als würde sich kein Feststoff umsetzen. Die Reaktion findet jedoch einfach nur unter Ausfällen von Kaliumbromid statt (siehe Abb. 1).

Isolierung und Reinigung

Das erhitzte Reaktionsgemisch wurde nun etwas abgekühlt und mit 100 mL Wasser versetzt. Jegliches Salz ging hierbei in Lösung und es entstand ein 2-Phasengemisch. Dieses Gemisch wurde nun in einen Scheidetrichter gegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die abgetrennte, wässrige Phase wurde danach zweimal mit je 150 mL *tert*-Butylmethylether ebenfalls in einem Scheidetrichter extrahiert. Beide organischen Phasen, die der erste und die der zweiten Extraktion, wurden daraufhin

vereinigt und mit fünf Spatellöffeln wasserfreiem Natriumsulfat unter Rühren getrocknet und im Nachgang das Natriumsulfat mit Watte und einem Trichter abfiltriert. Das organische Gemisch wurde dann in einen Rotationsverdampfer gegeben, um den *tert*-Butylmethylether zu einem Großteil herauszudestillieren.

Der Rückstand wurde infolgedessen in einer Destillationsapparatur mittels fraktionierenden Vakuumdestillation destilliert. Die Kolben wurden hierzu vorher gewogen (siehe 2). Die Destillationsspinne wurde während der Destillation in einem Eisbad gekühlt. Genauere Angaben zur Destillation finden sich unter Tab. 1.

Im Anschluss an die Destillation wurden die Vorlagekölbchen erneut gemessen (siehe Tab. 2) und für die Auswertung die Brechungsindices der einzelnen Fraktionen bestimmt (siehe Tab. 3).

Entsorgung

Die wässrig, alkalische Lösung der Extraktion wurde neutralisiert und im Behälter für Halogenabfälle entsorgt. Das Trockenmittel Natriumsulfat ist im Feststoffabfall entfernt worden und Destillationsrückstände und verunreinigte Fraktionen sind in etwas Aceton gelöst und ebenfalls über den Behälter für Halogenabfälle entsorgt worden. Der abdestillierte *tert*-Butylmethylether wurde recycelt.

4 Ergebnisse

Destillationsprotokoll

Nachfolgend ist das aufgenommene Destillationsprotokoll dargestellt (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Destillationsprotokoll

Uhrzeit	$T_{\text{Kopf}} [^{\circ}\text{C}]$	$p [\text{mbar}]$	$\frac{\text{Tropfen}}{\text{Sekunde}}$	Fraktion
11:20 Uhr	22	60	0	1
11:23 Uhr	21	50	0	1
11:25 Uhr	21	55	0	1
11:26 Uhr	24	100	0,5	1
11:27 Uhr	25	100	1	2
11:28 Uhr	27	95	2	2
11:29 Uhr	28	95	3	2
11:30 Uhr	65	70	1	3
11:31 Uhr	80	60	0,5	3
11:32 Uhr	111	60	0,5	3
11:34 Uhr	124	60	1	3
11:35 Uhr	105	60	1	4
11:36 Uhr	60	60	0,5	4

Massen der Fraktionen

In der folgenden Tabelle 2 sind die Massen der Kolben für die einzelnen Fraktionen dargestellt, sowie die sich daraus ergebende Masse der Fraktion.

Tab. 2: Massen der Destillationsfraktionen

Fraktion	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 3	Fraktion 4
Masse Kolben (vorher) in [g]	31,22	34,71	30,83	29,28
Massen Kolben (danach) in [g]	32,31	36,08	32,99	29,61
Masse Destillat in [g]	1,09	1,37	2,16	0,33

Brechungsindices

Um die entstandenen Fraktionen in der Zusammensetzung miteinander vergleichen zu können wurden diese mittels Refraktometer untersucht. Dabei wurden der Brechungsindex der jeweiligen Fraktion bestimmt, welche unter Tabelle 3 dargestellt sind.

Tab. 3: Brechungsindices der Fraktionen 1 bis 3

Fraktion	1	2	3	4
Brechungsindex	1,396	1,406	1,523	1,535

Ausbeute

Die zu Beginn des Versuches abgemessenen 21,78 g 1,2-Dibrom-1-phenylethan entsprachen, unter der Annahme von 100% Reinheit, einer Stoffmenge von 0,083 mol. Die Masse an entstandenen Phenylacetylen wurde mit 4,95 g eingewogen und eine molare Masse von $102 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für das Produkt bestimmt. Aus diesen Angaben wurden die Ausbeute des Produktes in Gleichung 1 bestimmt.

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_{\text{Phenylacetylen}}}{n_{1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}}} = \frac{m_{\text{Phenylacetylen}}}{n_{1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}} \cdot M_{\text{Phenylacetylen}}} \\ &= \frac{4,95 \text{ g}}{0,083 \text{ mol} \cdot 102 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \underline{58,5 \%}\end{aligned}\quad (1)$$

5 Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die Brechungsindices der Fraktionen 1 bis 4 lässt sich erkennen, dass sich zusammengefasst die ersten und letzten beiden Fraktionen deutlich voneinander unterscheiden. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass die ersten zwei Fraktionen 1 und 2 den Vorlauf der Destillation darstellen und die letzten beiden Fraktionen 3 und 4 hauptsächlich das Produkt darstellen. Auch der konstante Druck am Manometer der Pumpe unterstützt diese These für die Fraktionen 3 und 4 (siehe Tab. 1). Zudem ist zu erkennen, dass der Brechungsindex mit steigender Fraktionszahl ebenfalls steigt und sich dabei dem Literaturwert von 1,549 annähert [1]. Das spricht für die Tatsache, dass der Anteil an Phenylacetylen mit steigender Fraktionszahl steigt und demnach hauptsächlich zum Ende der Destillation abgetrennt wurde. Die Werte von 1,523 und 1,535 im Vergleich zu 1,549 als Brechungsindices sprechen für die Bildung des Phenylacetylens.

Tab. 4: Brechungsindices der Fraktionen 1 bis 4

Fraktion	1	2	3	4	Literatur [1]
Brechungsindex	1,396	1,406	1,523	1,535	1,549

Die Ausbeute von 58,5% wird vermutlich hauptsächlich durch Rückstände in den jeweiligen Messgeräten und Apparaturen zu erklären sein. Die Zugabe von Kaliumhydroxid und Ethanol erfolgte im Überschuss, sodass dieser Einfluss ausgeschlossen wird. Jedoch sind höchstwahrscheinlich Nebenreaktionen abgelaufen, die nun folgend diskutiert werden.

Während der Eliminierung von 1,2-Dibrom-1-phenylethan ist es durchaus möglich, dass die Reaktionsprodukte der Abb. 3 entstanden sein könnten. Die Produkte A und B könnten durch unvollständige Eliminierung des Ausgangsstoffes entstanden sein. Sie stellen das Zwischenprodukt auf dem Reaktionsweg zum Phenylacetylen dar (siehe Abb. 1). Das Produkt C könnte durch eine Substitutionsreaktion mit dem verwendeten Lösemittel Ethanol entstanden sein. Produkt D könnte die Folge einer vollständigen Eliminierung zu Phenylacetylen sein, welches jedoch mit dem Lösemittel interagiert und somit eine Additionsreaktion hervorruft. Das Nebenprodukt E könnte durch eine nukleophile Substitution von Hydroxid-Ionen mit Bromid-Ionen entstanden sein. Das dabei entstehende Enol wird lagert sich aufgrund Keto-Enol-Tautomerie zum Acetophenon um.

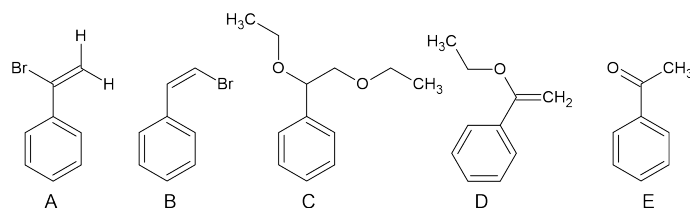


Abb. 3: Nebenprodukte der Eliminierung

Die Nebenprodukte würden sich zunächst in ihren Siede- und Schmelztemperaturen unterscheiden, aufgrund der unterschiedlichen Struktur in Form von Kettenlängen und Substituenten. Eine massenspektroskopische würde ebenfalls über die molaren Massen die Verbindungen unterscheiden lassen. Die Produkte A und B würden sich in dieser Hinsicht wahrscheinlich jedoch in beiden Fällen nur geringfügig bis gar nicht unterscheiden was Siedetemperatur und maximale molare Masse angeht. Hierfür müsste das Massenspektrum genauer untersucht werden, ob nicht charakteristische "Bruchstücke" des jeweiligen Moleküls registriert werden, die im anderen nicht vorkommen. Für Produkt B beispielsweise ein -CHBr-Bruchstück (Ende Molekül B) oder ein -CH₂-Bruchstück (Ende Molekül A).

Literatur

- [1] CHEMSPIDER.COM: *Phenylacetylene*. Abruf: 18.03.2021.
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10364.html?rid=659c16a5-0cc2-4133-97f0-a159f5dc75e8>