



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Addition von Brom an Styrol zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

| | |
|--|-----------------|
| Protokollführer: | Roman-Luca Zank |
| Datum der Versuchsdurchführung: | 24.03.2021 |
| Abgabe: | 31.03.2021 |

Merseburg den 31.03.2021

1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch wird aus Styrol und Brom in Anwesenheit von Cyclohexan 1,2-Dibrom-1-phenylethan dargestellt. Hauptsächlich wird in diesem Versuch die arbeitsmethodische Kenntnis zum Umkristallisieren benötigt. Das entsprechende Produkt wird mittels Schmelzpunkt untersucht und so die einzelnen Fraktionen miteinander verglichen. Weiterhin erfolgt in diesem Protokoll die Diskussion, wie sich weitere denkbare Reaktionsprodukte mittels spektroskopischer Daten und einfachen Versuchen ausschließen lassen.

Nachfolgend ist der Mechanismus, der Reaktion zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan dargestellt.

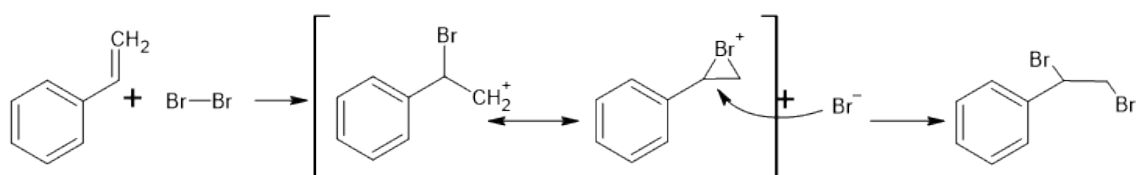


Abb. 1: Mechanismus der Addition von Brom an Styrol

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Magnetrührer mit Heizplatte und Rührfisch
- 250 mL-Einhalskolben
- Rückflusskühler
- Thermometer
- Tropftrichter
- BÜCHNER-Trichter
- Tonteller
- Pipetten

Proben/Chemikalien:

- 11,5 mL frisch destilliertes Styrol
- 150 mL Cyclohexan
- kaltes Wasserbad
- 5 mL Brom
- Wasser
- Ethanol
- Essigsäureethylester

3 Versuchsdurchführung

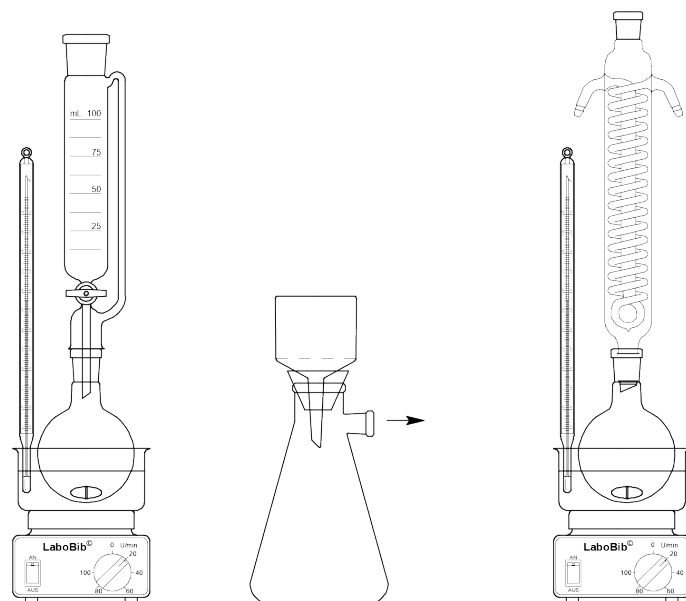


Abb. 2: Versuchsaufbau

Durchführung:

Zu Beginn wurde in einem 250 mL mit Magnetrührer 11,5 mL frisch destilliertes Styrol in 100 mL Cyclohexan vorgelegt. Die farblose Mischung wurde 10 min unter Rühren bei 400 rpm in einem 8-10 °C kalten Wasserbad gekühlt. Danach ist eine Mischung aus 50 mL Cyclohexan und 5 mL Brom dazu getropft worden. Diese erschien zunächst braun bis blutrot. Durch Hinzutropfen des Broms in den Einhalskolben ist eine Reaktion zu beobachten gewesen. Diese äußert sich durch ein Verschwinden des rotbraunen Bromdampfes in sich das Brom an die Doppelbindung des Styrols anlagert. Das Zutropfen des Broms erfolgte über einen Zeitraum von 1,5 h mit einer Wasserbadtemperatur zwischen 6-8 °C. Zuletzt wurde die Mischung weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt und ein fein-kristalliner, gelber Feststoff fällt als Produkt aus.

Isolierung und Reinigung:

Das ausgefallene Produkt mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei $p_{\text{soll}} = 235 \text{ mbar}$ abdestilliert.

Danach wurden 1,12 g des Rohproduktes separiert und der Rest bis zum nächsten Praktikumsversuch im Abzug auf einem Tonteller getrocknet. Das Rohprodukt stellt in diesem Versuch Fraktion 1 dar.

Es folgte die Prüfung der Löslichkeit des Rohprodukts. Hierfür werden je 500 mg des Rohproduktes in 1 mL Lösungsmittel (Wasser, Ethanol, Essigsäureethylester) gelöst. Die Beobachtungen hierzu finden sich unter Abschnitt 4.

Zur Aufreinigung des Rohproduktes schloss sich der Löslichkeitsprüfung eine Umkristallisation des separierten Rohproduktes an. Hierfür wurde zunächst ein Gemisch von Ethanol und Wasser im Verhältnis 7:3 hergestellt. Für die eigentliche Umkristallisation wurden die 1,12 g des Rohproduktes und 7 mL des Ethanol-Wasser-Gemisches in einen 50 mL Kolben gegeben. Der Inhalt des Kolbens wurde unter Rückfluss erhitzt bis sich der Kolbeninhalt gelöst hatte. Die Lösung wurde danach zuerst auf Raumtemperatur und dann im 8-10 °C kalten Wasser abgekühlt. Das auskristallisierte, gereinigte Produkt ist dann mit einem HIRSCH-Trichter abgesaugt worden. Zum Schluss wurde mit kaltem Ethanol-Wasser-Gemisch nachgespült. Das gereinigte Produkt stellt in diesem Versuch Fraktion 2 dar.

Fraktion 2 wurde ebenso wie Fraktion 1 bis zum nächsten Praktikumsversuch auf einem Tonteller unter einem Abzug getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Fraktionen ausgewogen und die Schmelzpunkte bestimmt (siehe Abschnitt 4). Beide Fraktionen sind danach zu einer Produktfraktion zusammengeführt worden.

Entsorgung

Alle mit Brom verunreinigten Geräte wurden unter dem Abzug liegen gelassen, um das restliche Brom abdampfen zu lassen. Die wasserfreie Mutterlauge, welche bei der Umkristallisation und den Löslichkeitsprüfungen entstanden, wurden im Behälter für halogenhaltige Abfälle entsorgt. Das Lösemittel, welches mittels Rotationsverdampfer getrennt wurde, ist dem Recycling zugeführt worden.

4 Ergebnisse

Schmelzpunkt

In Tabelle 1 sind die Massen und Schmelzpunkte der Fraktionen 1 und 2 des Versuches aufgelistet. Auffallend ist, dass nach dem Umkristallisieren der Schmelzbereich des Produktes höher liegt als beim Rohprodukt.

Tab. 1: Massen und Schmelzpunkte der Produktfraktionen

| Fraktion | Fraktion 1: roh | Fraktion 2: rein |
|----------------------|-----------------|------------------|
| Masse in [g] | 20,90 | 0,88 |
| Schmelzpunkt in [°C] | 67,5-71,2 | 70,2-72,6 |

Löslichkeitsprüfung

In Tabelle 2 ist dargestellt wie gut sich jeweils eine Spatelspitze des Rohproduktes in jeweils einem Milliliter Lösungsmittel (Wasser, Ethanol, Essigsäureethylester) gelöst haben. Der Versuch zeigte, dass sich das Rohprodukt am Besten im unpolarsten Lösungsmittel Essigsäureethylester lösen lies.

Tab. 2: Löslichkeit des Rohproduktes in Wasser, Ethanol und Essigsäureethylester

| Lösemittel | Wasser | Ethanol | Essigsäureethylester |
|------------|---------------|----------------|----------------------|
| Rohprodukt | nicht löslich | schwer löslich | löslich |

Ausbeute

Die zu Beginn des Versuches abgemessenen 11,5 mL frisch destilliertes Styrol und 5,0 mL Brom entsprachen Stoffmengen von jeweils 0,1 mol. Die Massen der jeweiligen Produktfraktionen wurden eingewogen und sind in Tabelle 3 aufgeführt. Molare Massen möglicher Nebenprodukte (siehe Abb. 3) und des Hauptproduktes (1,2-Dibrom-1-phenylethan) sind mit $182 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $262 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ bestimmt worden.

Tab. 3: Massen der Produktfraktionen für die Bromierung von Styrol

| Fraktion | Masse | Stoffmenge | Notiz |
|--------------------------|-------|------------|------------------------|
| Ansatz | - | 0,1 mol | - |
| Produktfraktion 1 (roh) | 20,9 | | |
| Produktfraktion 2 (rein) | 0,88 | | |
| Summe | 21,78 | | Summe aus Fraktion 1+2 |

Aus diesen Angaben ergeben sich die folgenden Berechnungen zur Ausbeuteberechnung:

Berechnung des Reinheitsgrades

Verhältnis der Massen zwischen gereinigten Rohprodukt und Rohprodukt

$$\begin{aligned}\eta_V &= \frac{m_P(1,12 \text{ g})}{m_{RP}(1,12 \text{ g})} \\ &= \frac{0,88 \text{ g}}{1,12 \text{ g}} = \underline{78,6 \%}\end{aligned}\quad (1)$$

Berechnung des Umsatzgrades in Rohprodukt

Aus der vorangegangenen Rechnung wird davon ausgegangen, dass Fraktion 2 zu 100% und Fraktion 1 zu 78,6% aus dem gewünschten Reinprodukt besteht.

$$\begin{aligned}M_{RP} &= 182 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot (1 - 0,786) + 262 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,786 = 245,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \eta_{RP} &= \frac{m_{RP}}{M \cdot n_{\text{Br}_2}} = \frac{21,78 \text{ g}}{245,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,1 \text{ mol}} = \underline{88,6 \%}\end{aligned}\quad (2)$$

Berechnung der theoretisch, möglichen Stoffmenge Reinproduktes im Rohprodukt

Berechnung der theoretisch, möglichen Masse an Reinstoff, wenn das gesamte Rohprodukt umkristallisiert werden würde

$$n_P = \frac{\eta_V \cdot m_{RP}}{M_P} = \frac{0,786 \cdot 21,78 \text{ g}}{262 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \underline{0,06534 \text{ mol}}\quad (3)$$

Berechnung des theoretisch möglichen Umsatzgrades für das Reinprodukt nach einer Umkristallisation

Umsatzgrad des Reinproduktes, wenn gesamtes Rohprodukt umkristallisiert werden würde

$$\eta = \frac{n_P}{n_{\text{Br}_2}} = \frac{0,06534 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} = \underline{65,3 \%}\quad (4)$$

Allgemeiner Wirkungsgrad

Umsatzgrad der Ausgangsstoffe zu Rohprodukt

$$\eta = \frac{m_{RP}}{m_{\text{Br}_2 + \text{Styrol}}} = \frac{21,78 \text{ g}}{26,1 \text{ g}} = \underline{83,5 \%}\quad (5)$$

5 Diskussion der Ergebnisse

Beginnend mit den Versuchen zur Löslichkeit des Rohproduktes ließ sich feststellen, dass sich das Produkt nicht in Wasser, zum Teil in Ethanol und vollständig in Essigsäureethylester löste (siehe Tab. 2). Grund hierfür werden die unterschiedlichen Polaritäten der Lösemittel sein. Da das Produkt selbst, durch seine aromatische Struktur (siehe Abb. 1) eher unpolar ist, neigt es dazu sich auch eher in unpolaren Lösemitteln zu lösen. Dies bestätigt sich mit der Tatsache, dass Essigsäureethylester das unpolarste der getesteten Lösemittel ist und sich dort eine gute Löslichkeit verzeichnen lässt. Ebenso ist die umgekehrte Begründung wirksam, dass im vergleichsweise, polarsten Lösungsmittel Wasser sich das unpolare Produkt am schlechtesten lösen lässt.

Die Schmelzpunkte zwischen Fraktion 1 und 2 unterscheiden sich eindeutig (siehe Tab. 1). Die Tatsache, dass Fraktion 2 einen höheren Schmelzbereich besitzt, lässt darauf schließen, dass in dieser Fraktion Anteilig mehr Reinprodukt vorhanden ist, als in Fraktion 1. Begründen lässt sich dies dadurch, dass organische Verbindungen mit einem höheren Anteil an Halogenen generell höhere Schmelzpunkte besitzen. Diese Tatsache beruht auf den elektrostatischen Wechselwirkungen der Moleküle zum Beispiel in Form von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Zudem wirken die höheren molaren Massen der Halogenatome auch auf eine höhere molare Masse der Moleküle und verstärken somit auch die VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Molekülen. Je mehr dieser elektrostatischen Kräfte zwischen den Molekülen wirken, desto mehr Energie ist für die Überwindung dieser Kräfte nötig, um Phasenübergang zu ermöglichen. Diese benötigte Energie wird im höheren Schmelzpunkt deutlich.

An dieser Stelle wird das auftreten von Nebenprodukten in diesem Versuch diskutiert. Diese gelten als Verunreinigungen für das Hauptprodukt (1,2-Dibrom-1-phenylethan). In dieser Diskussion wird angenommen, dass in diesem Versuch neben der gewünschten Additionsreaktion ebenfalls eine Substitutionsreaktion auftritt. Diese kann auftreten, wenn die Reaktion bei hohen Temperaturen abläuft oder das Brom radikalisch durch Absorption von Photonenenergie zerfällt (Stichwort: radikalische Substitution). In Abb. 3 sind mögliche Nebenprodukte einer solchen Substitution dargestellt.

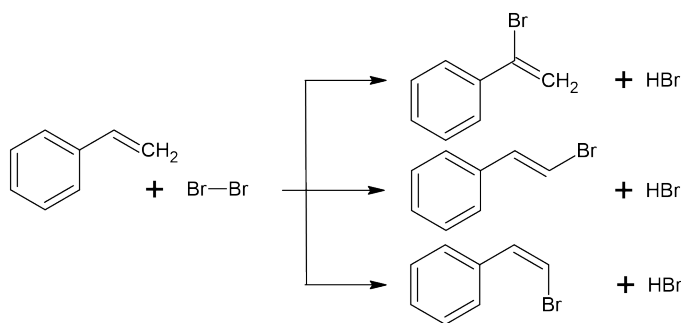


Abb. 3: Reaktion zu Nebenprodukten einer radikalische Substitution (vereinfacht)

Unterscheiden lassen sich Haupt- und Nebenprodukt durch die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Verbindungen. Diese unterscheiden sich wesentlich (siehe Tab. 1). Somit können die Fraktionen allein durch die Schmelzpunkte einfach unterschieden werden.

Es gibt jedoch auch noch die Möglichkeit massenspektroskopisch die Verbindungen zu unterscheiden. Da die Nebenprodukte und das Hauptprodukt sich in einem Bromatom unterscheiden, würde sich in einer MS-Analyse ein Unterschied in den Molaren Massen der Proben ergeben. Das Hauptprodukt hätte hierbei die höhere molare Masse. Die Annahme, dass in Fraktion 2 zu 100% Reinprodukt vorhanden ist, könnte auf diese Weise ebenfalls überprüft werden.

Die mögliche Ausbeute von 65% Reinprodukt bzw. der allgemeine Umsatz von 84% wird vermutlich hauptsächlich durch die Bildung von Nebenprodukten und Rückständen in den jeweiligen Messgeräten und Apparaturen zu erklären sein. Diese Erklärungen geben auch einen Hinweis darauf, dass die Annahme von 100% Reinstoff in Fraktion 2 in der Realität vermutlich nicht zutreffen wird.