

Vorbereitung der Versuche und Protokollführung im Praktikum

Das Protokoll soll ein detaillierter Bericht über den durchgeführten Versuch sein. Es muss exakte Angaben zur Versuchsvorbereitung, zu den verwendeten Apparaturen, zur Durchführung des Versuchs mit Aufarbeitung und Reinigung des Produkts sowie zur Charakterisierung des Produkts enthalten. Anhand des Protokolls muss der Versuch problemlos nachvollziehbar sein.

Zur Beschreibung des theoretischen Hintergrunds der durchgeführten Reaktion gehört auch die detaillierte Darstellung des jeweiligen Reaktionsmechanismus

Die Protokolle zu den Versuchen können deshalb nicht identisch sein mit den vorgegebenen gedruckten Arbeitsvorschriften.

Die nachstehend aufgeführte Gliederung eines Versuchs und der dadurch auch bestimmte zeitliche Ablauf der Versuchsdurchführung ist verbindlich.

Die jeweils zugehörigen Texte müssen aber die individuelle Bearbeitung durch die Praktikanten und die dabei gemachten Beobachtungen wiedergeben.

Versuchsgliederung

1. Bezeichnung der Reaktion, Versuchsnummer.
2. Formelgleichung mit Summenformeln und Molmassen.
3. Mechanismus der Reaktion siehe auch 10.
4. Chemikalien (mit Stoffkonstanten), Ansatzgröße (g, ml, mol).
5. Versuchsbezogene Gefährdungsbetrachtung mit den für den durchgeführten Versuch relevanten Informationen (unter Heranziehung der Sicherheitsdatenblätter, Einzelbetriebsanweisungen, Gefahrstoffdatenbanken und anderen Informationen)

Bis hierher sollte das Protokoll vor Versuchsbeginn vorbereitet werden.

6. Durchführung der Reaktion.
7. Isolierung und Reinigung der Produkte.
8. Auswertung des Versuchs, chemische und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex, IR-Spektren wenn möglich Vergleich mit den Literaturdaten).
9. Ausbeuteberechnungen von Roh- und Reinprodukt.
10. Diskussion weiterer denkbarer Reaktionsprodukte.
Für die möglichen Reaktionsprodukte sollte versucht werden, plausible Reaktionsmechanismen zu formulieren (unter Umständen nach Diskussion mit den Assistenten).
11. Literaturangaben

Ziel der Protokollführung ist auch, dass die Studierenden lernen, eine Arbeitsvorschrift mit eigenen Worten und in logischer Reihenfolge so zu formulieren, dass sie von anderen ohne Probleme nachgearbeitet werden kann.

Vor Beginn des Versuchs sind die theoretischen Grundlagen, die Betriebsanweisungen, die Reaktionsapparatur, die Stöchiometrie, die Versuchsdurchführung und die Entsorgung mit einem Assistenten zu besprechen.

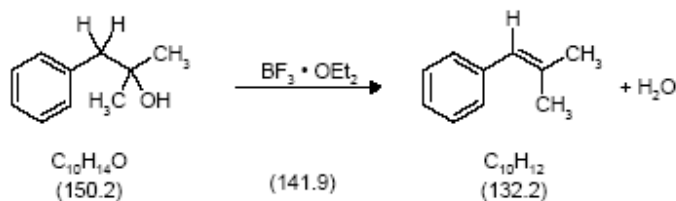
Musterprotokoll einer Eliminierungsreaktion

Versuch 1.1.1:

Dehydratisierung von 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol mit Bortrifluorid-diethyletherat zu 2-Methyl-1-phenyl-1-propen

Mit Bortrifluorid-diethyletherat können tertiäre Alkohole unter sehr milden Bedingungen und in guten Ausbeuten zu den Alkenen dehydratisiert werden, das thermodynamisch stabilere Alken wird bevorzugt gebildet. Primäre und sekundäre Alkohole (außer sekundären Allylalkoholen) werden nicht dehydratisiert.[1]

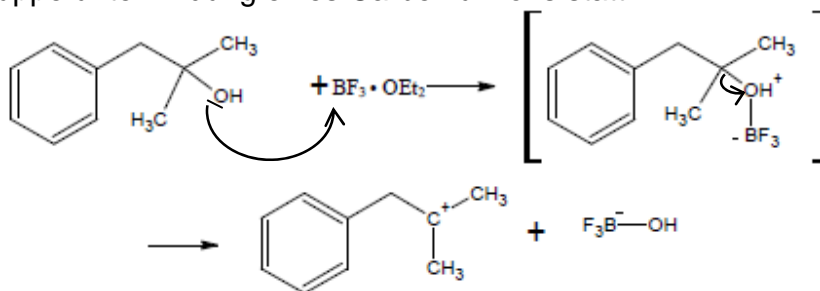
Formelschema:



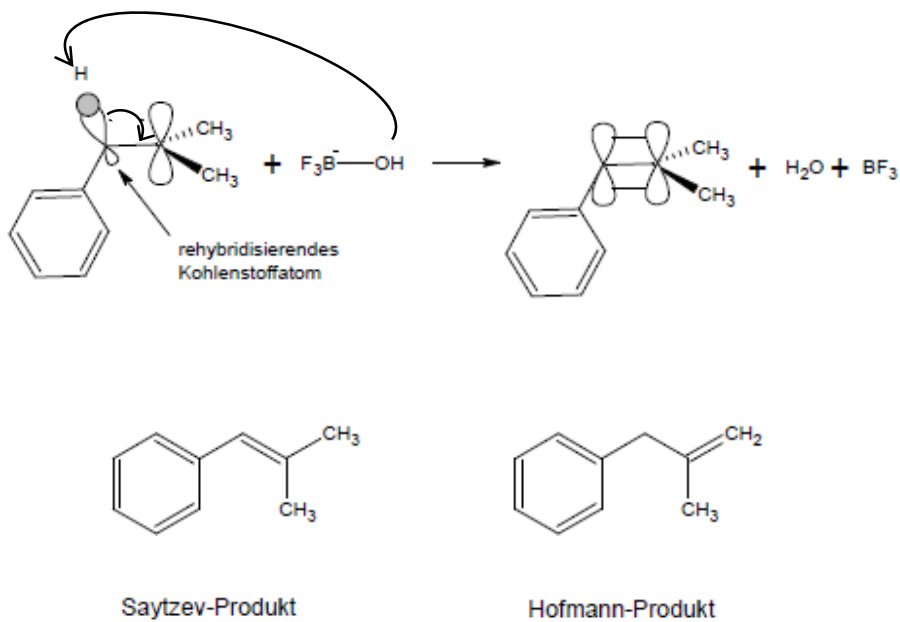
Mechanismus der Reaktion

Die bei diesem Versuch ablaufende Reaktion verläuft als monomolekulare β -Eliminierung (E1). Diese Reaktion bezeichnet man als monomolekular, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion nur ein Molekül beteiligt ist. Unter einer β -Eliminierung versteht man eine Eliminierung bei der die austretenden Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

Bei einer E1-Eliminierung erfolgt die Reaktion in zwei Schritten. Im 1. Reaktionsschritt dieses Versuches erfolgt die Bildung eines tertiären Carbeniumions durch Abspaltung der OH-Gruppe. Da es sich beim Bortrifluorid um eine Elektronenmangel Verbindung handelt, reagiert es als Lewis-Säure unter Bildung einer Bindung mit einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der OH-Gruppe. Hierbei findet die gleichzeitige Abspaltung der O-B-Gruppe unter Bildung eines Carbeniumions statt.



Das entstandene Carbeniumion wird durch Hyperkonjugation mit benachbarten C-H-Bindungen stabilisiert. Dabei wird Elektronendichte aus diesen C-H-Bindungen in das leere p-Orbital übertragen, wodurch die C-H-Bindungen geschwächt werden. Außerdem verursacht der elektronenziehende Effekt des positiv geladenen Kohlenstoffatoms eine Polarisierung der C-H-Bindung. Das so partiell positive Wasserstoffatom kann jetzt leichter abgespalten werden. Bei der Abspaltung des Wasserstoffatoms erfolgt am entsprechenden Kohlenstoffatom eine Rehybridisierung zum sp²-Hybridorbital, was mit dem p-Orbital am benachbarten Kohlenstoffatom eine π -Bindung ausbilden kann.



Bei einer solchen Eliminierung kann aber nicht nur das Saytzev-Produkt sondern auch das Hofmann-Produkt entstehen.

Da beim Saytzev-Produkt die Kohlenstoffatome der Doppelbindung höher substituiert sind, ist das Produkt thermodynamisch stabiler als das Hofmann-Produkt. Zusätzlich befindet sich im Saytzev-Produkt dieses Versuches noch ein konjugiertes Doppelbindungssystem, dieses stabilisiert das Produkt durch Mesomerie noch weiter.

Daher wird bei diesem Versuch hauptsächlich das Saytzev-Produkt gebildet.

Da das Hofmann-Produkt aber schneller gebildet wird, also kinetisch bevorteilt ist, findet man es trotzdem in geringer Menge neben dem Saytzev-Produkt.

Die normalerweise bei der E1-Eliminierung als Nebenreaktion auftretende nucleophile Substitution findet hier nicht statt, da bei dieser Reaktion kein Nucleophil eingesetzt wird.

Chemikalien

2-Methyl-1-phenyl-2-propanol
Sdp. 104-105 °C/ 13 hPa, d = 0.98 g/ml

Bortrifluorid-diethyletherat
Sdp. 123-135 °C, d = 1.13 g/ml

Cyclohexan
Sdp. 80 °C, d = 0.78 g/ml
weitere 100 ml 'normal'

Gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung

Ansatzgröße

75.0 mmol (11.3 g, 11.5 ml)


100 mmol (14.2 g, 12.6 ml)


100 ml wasserfrei, (über CaCl₂ getrocknet)

20 ml


Magnesiumsulfat zum Trocknen

Gefährdungsbetrachtung:

2-Methyl-1-phenyl-2-propanol:  H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

Bortrifluorid-diethyletherat:  H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H330 Lebensgefahr bei Einatmen.

2-Methyl-1-phenyl-1-propen:  H315 Verursacht Hautreizungen.
H319 Verursacht schwere Augenreizung.
H335 Kann die Atemwege reizen.

Cyclohexan:  H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H315 Verursacht Hautreizungen.
H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Durchführung der Reaktion

Versuchsbeginn: 8:00Uhr 12.09.2012

Versuchsende: 16:35Uhr 14.09.2012

Die Reaktionsapparatur bestand aus einem trockenen 250 ml-Dreihalskolben (1 NS 29-, 2 NS 14-Schliffe) mit Magnetrührstab, einem 50 ml Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Trockenrohr (mit "Orange-Gel"), der über ein NS 29/NS 14-Übergangsstück aufgesetzt wurde und einem tief eintauchenden Innenthermometer (chemisches Thermometer mit NS 14 Quickfit-Verschluss). Die Apparatur wurde so aufgebaut, dass das Kältebad und der Magnetrührer mit einer Hebebühne rauf- und runter gefahren werden konnte.

Jetzt wurden über den NS 14-Schliff mit einer Messpipette 11.5ml (75.0 mmol) 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol in den Kolben gegeben und mit 100 ml trockenem Cyclohexan versetzt (das Gefäß mit dem Edukt wurde mit etwas Cyclohexan nachgespült und der Schliff mit einem Glasstopfen verschlossen).

In den Tropftrichter wurden mit einer Messpipette 12.6 ml (100mmol) BF₃-Etherat gegeben. Das Trockenrohr wurde wieder aufgesetzt und die Lösung unter Rühren im Eisbad auf 0 °C (am Innenthermometer)gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde das BF₃-Etherat langsam zu getropft.

Die Innentemperatur stieg anfangs auf 5 °C an, deshalb musste die Tropfgeschwindigkeit verringert werden (Gesamtdauer 35 min.).

Nach der Zugabe wurde das Eisbad entfernt, man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch 1 h bei Raumtemperatur weiter.

Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wurde über einen Trichter in einen 250 ml Scheidetrichter gegossen und der Reaktionskolben mit ca. 10 ml Cyclohexan nachgespült. Zur Neutralisation wurden nun 20 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben. Die Mischung schäumte dabei stark auf. Deshalb konnte zuerst nur sehr vorsichtig geschüttelt werden, der Scheidetrichter wurde zum Ausgleich des entstehenden CO₂-Überdrucks häufig belüftet. Nach dem Ausschütteln wartete man jeweils, bis sich die Phasen getrennt hatten. Die untere, wässrige Phase wurde in ein Becherglas, die obere, organische Phase in einen 250 ml Erlenmeyerkolben abgelassen. Die Wasserphase wurde noch zweimal mit jeweils 30 ml Cyclohexan ausgeschüttelt, die Cyclohexan Phasen wurden vereinigt. Die wässrige Phase wurde am Ende des Experiments entsorgt. Die organische Phase wurde mit 1 Löffel Magnesiumsulfat versetzt und über Nacht getrocknet (Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas abgedeckt!). Hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von braun nach gelb. Am nächsten Tag wurde über einen Büchnertrichter/Absaugflasche vom Trockenmittel abgesaugt und noch mit 30 ml Cyclohexan nachgewaschen (Filterpapier und Trockenmittel.)

Vom Filtrat wurde in einem tarierten 250 ml NS 29-Rundkolben am Rotationsverdampfer (Badtemp. 60 °, Druck 240 hPa) das Lösungsmittel abdestilliert, der Destillationskolben wurde dabei nur zur Hälfte gefüllt, die restliche Lösung später zugegeben und weiter destilliert (Destillat R₁). Nach dem Rückwiegen des Kolbens konnte eine Rohausbeute bestimmt werden.

Rohausbeute: 10.8 g, leicht gelbliches Öl.

R₁ wurde ohne weitere Prüfung entsorgt, da die Rohausbeute den Schluss zuließ, dass die Verluste bis hierher im vertretbaren Rahmen lagen.

Das Rohprodukt wurde über einen Trichter in einen tarierten NS 14 25 ml-Rundkolben mit kleinem Magnetrührstab gegeben (mit 5 ml Cyclohexan nachgewaschen). Danach wurde eine NS 14 Destillationsbrücke mit Spinne und vier tarierten 25 ml Kolben aufgesetzt. Am Vakuumanschluss (mit Manometer im Nebenschluss) wurde vorsichtig unter Rühren bei Raumtemperatur Vakuum angelegt, um das restliche Lösungsmittel zu entfernen. Nachdem die Destillationsmischung nicht mehr schäumte und der Druck auf unter 25 hPa gefallen war, wurde das Ölbad langsam auf 80-100° erhitzt. Das bei verschiedenen Temperaturen übergegangene Destillat wurde in den Kolben der Spinne aufgefangen. Nach dem Rückwiegen der einzelnen Fraktionen wurden jeweils die Brechungsindizes bestimmt.

Auch der Destillationskolben wurde zurückgewogen und die Gesamtbilanz erstellt.

Destillationsprotokoll

Fraktion	Ölbad [°C]	Sdp. [°C]	Druck [hPa]	Destillat [g]	n_D^{20}
1	70-95	60-78	20	1.50	1.5022
2	95-97	79-82	20	7.30	1.5367
3	97-110	83-86	20	0.50	1.5362

Destillationsrückstand 0.15 g

Summe 9.45 g

Eingesetzt 10.8 g

Destillationsverlust 1.35 g

Die Fraktionen 2 und 3, deren Brechungsindizes auf 3 Stellen nach dem Komma identisch sind und mit den Literaturangaben weitgehend übereinstimmen, wurden zusammengegeben. Der Destillationsrückstand und Fraktion 1 wurden verworfen.

Ausbeute an Reinprodukt (2-Methyl-1-phenyl-1-propen):
7.80 g (59.0 mmol), farblose Flüssigkeit, Sdp. 79-82 °C/20 hPa, $n_D^{20} = 1.5366$.

Lit.: 70-75%, Sdp. 99 °C/57 hPa, $n_D^{20} = 1.5368$.

Ausbeute Berechnung

Bei diesem Versuch wurde als limitierendes Edukt 75 mmol (11,3 g) 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol eingesetzt.

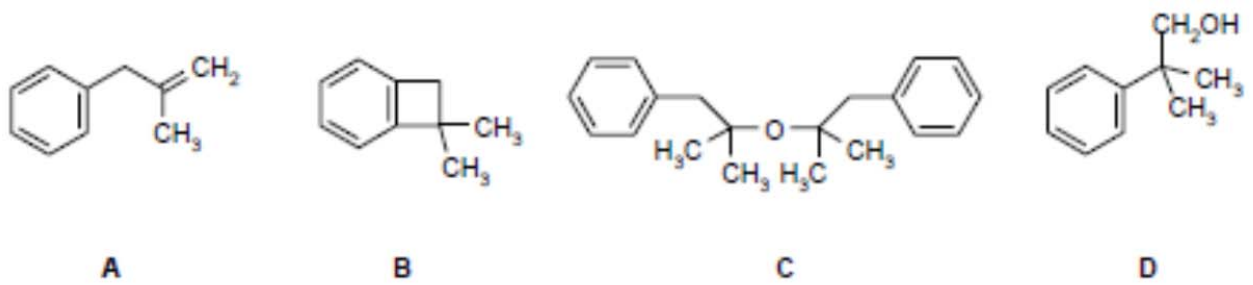
Aus der Reaktionsgleichung folgt, dass man als theoretische Ausbeute ebenfalls 75 mmol (9.9 g) an 2-Methyl-1-phenyl-1-propen erhält. Bei dem durchgeführten Versuch konnten 7,8g an 2-Methyl-1-phenyl-1-propen isoliert werden, was einer Ausbeute von 78 % entspricht.

Ausbeuteverluste konnten bei diesem Versuch während der Isolierung und Reinigung entstehen. Wie zum Beispiel bei der Trennung im Scheidetrichter durch anhaftende Produktreste an der Glaswand und bei der Trocknung über Magnesiumsulfat. Auch durch Nebenreaktionen s.u. können treten Ausbeuteverluste auf.

Nebenreaktionen:

Neben der bereits oben beschriebenen Bildung des Hoffmann-Produktes **A** sind weitere Nebenreaktionen des Carbeniumions denkbar.

So ist eine intramolekulare elektrophile Substitution am aromatischen Phenylring denkbar **B**, der Angriff von Edukt als Nucleophil liefert **C** und die Öffnung des Cyclobutanring aus **B** könnte zum Produkt **D** führen.



Literatur:

Mit Bortrifluorid-diethyletherat können tertiäre Alkohole unter sehr milden Bedingungen und in guten Ausbeuten zu den Alkenen dehydratisiert werden, das thermodynamisch stabilere Alken wird bevorzugt gebildet. Primäre und sekundäre Alkohole (außer sekundären Allylalkoholen) werden nicht dehydratisiert.[1]

[1] G. H. Posner, E.M. Shulman-Roskes, C.H. Oh, J.-C. Carry, J.V. Green, A.B. Clark, H. Dai, T.E.N. Anjeh, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 6489–6492.

[2] Felderhoff, Hünig, Kemmerer, Kreitmeier, Märkl, Sauer, Seifert, Sustmann, Troll, Wenner, Zeppenfeld *Integriertes Organisch-Chemisches Praktikum*, 2007, Lehmanns Media – LOB.de; Berlin, ISBN: 3-86541-149-5