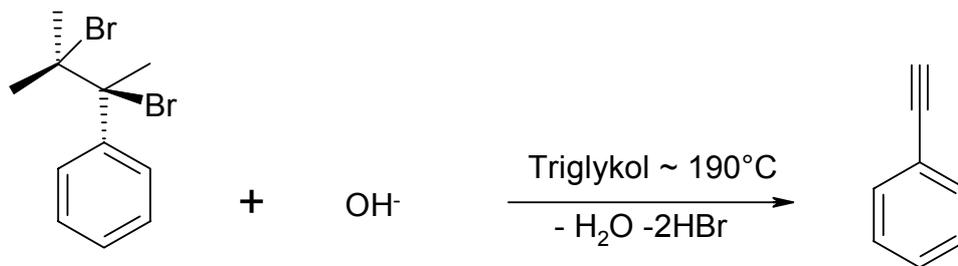


### 3.Präparat: Phenylacetylen

Literatur:

Autorenkollektiv; „Organikum; 21. Auflage; 2000; Seite 279-280  
 Streitwieser/Heathcock ; „Organische Chemie“; 2. Nachdruck; Seiten 336-343; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim  
 Peter Sykes; Wie funktionieren organische Reaktionen?: Reaktionsmechanismen für Einsteiger; 1995; Seiten 149 – 169; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim

Reaktionsgleichung:



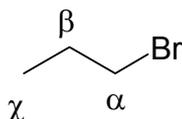
Mechanismus :

Eliminierungsreaktionen

Ich werde mich im Folgenden nur auf nucleophile (baseninduzierte) 1,1- und 1,2 - Eliminierungen am C-Atom beschränken.

Ferner können noch Eliminierungen unter Ringschluss und/oder an Heteroatomen (Synthese von Heterocyclen) , sowie elektrophil (säureninduziert) (saure Hydrolyse von Estern und Alkoholen) ablaufen.

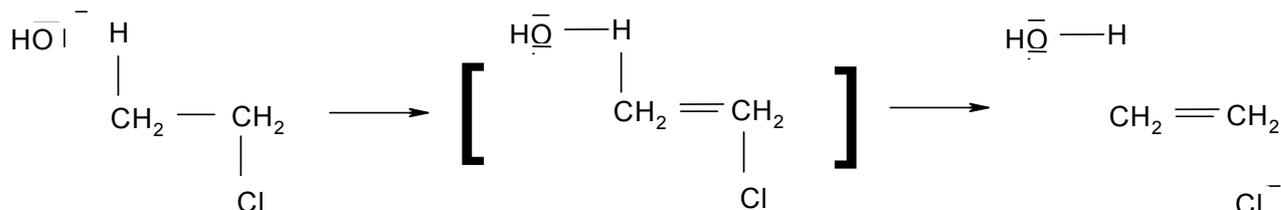
Die C-Atome werden ausgehend von dem mit dem zu eliminierenden Substituenten nach dem griechischen Alphabet benannt.



Daher werden 1,1- bzw. 1,2- Eliminierungen auch als α- bzw. β- Eliminierungen bezeichnet.

## E2 – Reaktionsmechanismus

Es handelt sich um eine konzentrierte einstufige Reaktion, an der laut einem experimentell ermittelten Zeitgesetz 2 Spezies im langsamsten (und somit geschwindigkeitsbestimmenden) Schritt beteiligt sind. Am wahrscheinlichsten ist das 2 Teilchen zusammenstoßen. Im Folgenden wollen wir die Reaktion am Beispiel der Dehydrochlorierung von Ethylchlorid näher betrachten.

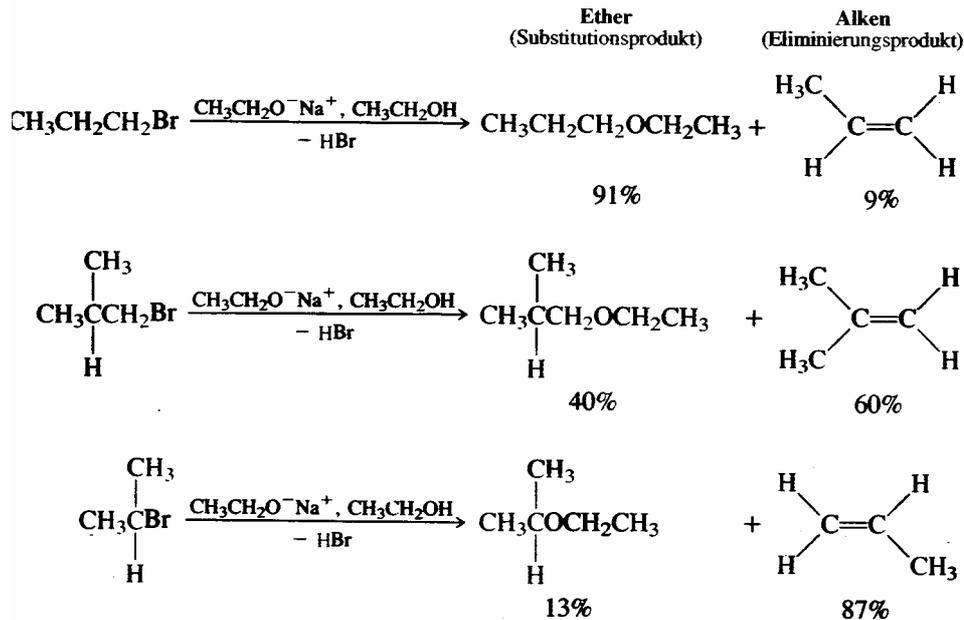


Da die Reaktion über einen Übergangszustand verläuft in dem die H-C – und die C-Cl – Bindung gleichzeitig gebrochen werden wurde anhand des *kinetischen Isotopeneffektes* bewiesen. In kinetischen Experimenten wurde beobachtet, das sich das schwerere Deuterium-Isotop des Wasserstoffes siebenmal langsamer abspaltet als der Wasserstoff. Genau dieser Effekt wurde bei der oben gezeigten Reaktion beobachtet. Also muss die C-D (bzw. C-H) Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebrochen werden. Zusätzlich können je nur die  $\alpha$ - bzw. nur die  $\beta$ - Atome mit den schwereren Isotopen versehen sein. So kann man anhand des entstandenen „schweren“ Wassers nachweisen welches D- Atom abgespalten wurde. Folglich hängt die Geschwindigkeit und somit die Wahrscheinlichkeit dieses Reaktionsweges auch von der Eigenschaft der Abgangsgruppe ab. Da ihr Abgang auch im langsamsten Schritt der Reaktion vonstatten geht. Je besser die Abgangsgruppe für sich allein stabil ist, desto leichter und demzufolge auch schneller kann sie abgespalten werden.

Eigenschaften guter Abgangsgruppen :

- gute Polarisierbarkeit
- große Atome
- konjugierte Säuren sind stark
- kann sich durch Solvatisierung weiter stabilisieren
- geringe Elektronendichte

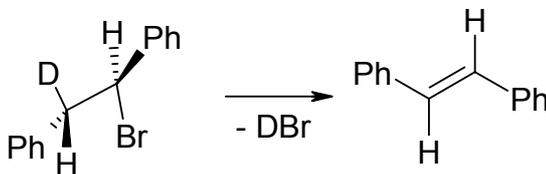
Die Eliminierung wird durch starke Basen begünstigt, da sie das azide („säureähnliche“) H-Atom abspalten, während dieses H-Atom bei der Sn2-Reaktion nicht angegriffen wird. Die Es Reaktion ist der Sn2 – Reaktion um so mehr bevorzugt, je höher das C-Atom an dem die Abgangsgruppe gebunden ist, substituiert ist. Dies sei am Beispiel der Reaktion der starken Base Natriummethoxid mit unterschiedlichen Halogenalkanen gezeigt.



Je unpolarer ( $\text{OH}^-$  wird nicht abgeschirmt) das Lösemittel und je voluminöser die angreifende Base desto mehr Alken wird gebildet.

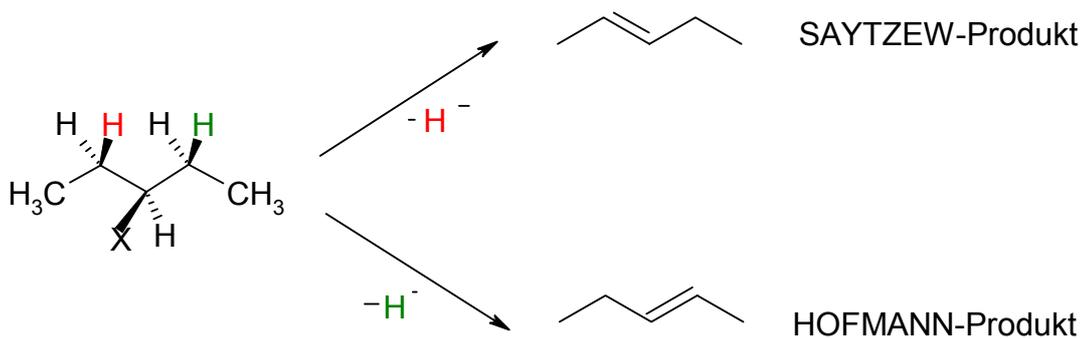
#### Stereochemie:

Diese Reaktion ist stereospezifisch. Die Eliminierung erfolgt in *trans*-Stellung. Die Base greift meistens, das aufgrund sterischer Hinderung und Abstoßung freier Elektronenpaare der angreifenden Base und Substituenten oder Abgangsgruppe, von der dem Substituenten abgewandten Seite stehende H-Atom an. Dieser Effekt verstärkt mit zunehmender Größe der Base. Somit hat das *trans*-Produkt infolge kleinst möglicher sterischer Hinderung die niedrigste Energie und wird bevorzugt gebildet. Dies kann am Beispiel der DBr-Eliminierung aus *erythro*-2-Brom-1-deuterio-1,2-diphenyl-ethan gezeigt werden.



Es wird das E-Stilben zu 91% gebildet, dies kann mit Hilfe der markierten DBr's nachgewiesen werden.

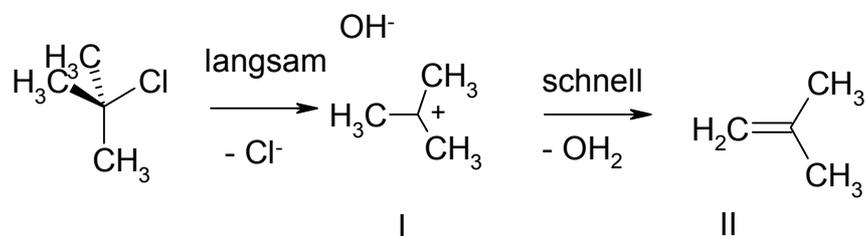
### Regioselektivität :



Hier ist die Orientierung von der Art der Substituenten in  $\beta$ -Stellung sowie von den Eigenschaften der Abgangsgruppe abhängig. Der Übergangszustand ist durch den +I-Effekt der Alkylgruppen stabilisiert und sehr produktähnlich, deswegen überwiegt das Saytzev-Produkt. Alkylgruppen am  $\beta$ -C-Atom und starke Bindungen mit der Abgangsgruppen (oder diese ist voluminös) begünstigen die Hofmann-Orientierung.

### E1- Reaktionsmechanismus :

Hier läuft die Reaktion über 2 Stufen ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von einer Spezies ab. Nämlich von der Abspaltung der Abgangsgruppe im ersten Schritt. Denn die Art und Konzentration des Lösemittels hat auf die Geschwindigkeit keinen Einfluss. Sie verläuft um so schneller mehr der oben genannten Eigenschaften für gute Abgangsgruppen erfüllt sind. Im ersten Schritt wird ein Carbenium-Ion gebildet (I), welches sich unter Protonenabspaltung zu Alken stabilisiert (II).

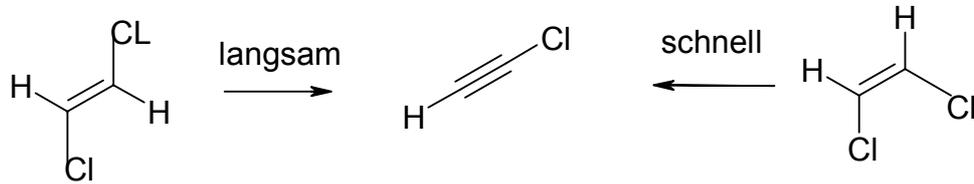


Tertiäre Carbenium – Ionen sind besonders gut stabilisiert .

1. Durch den *+I-Effekt* der Alkylreste. Sie schieben ihre E- Paare zur positiven Ladung, dadurch Potentialunterschied reduziert.
2. Die leeren p- Orbitale können mit den  $sp^2$ - Orbitalen der C-H-Bindungen in angrenzenden Methylgruppen wechselwirken. Diese Delokalisierung der Ladung wird durch  $\pi$ - und  $\sigma$ - Donoren verstärkt.
3. Es können sich auch sekundäre Carbenium – Ionen in tertiäre umlagern.
4. Durch Solvatisierung durch polare Lösemittel. Sie umlagern das Ion und trennen es so von der Abgangsgruppe und machen es gleichzeitig weniger beweglich.

Die E1 – Reaktion ist kinetisch unthermodynamisch gegenüber der  $Sn1$  – Substitution benachteiligt. Ob ein e1 oder  $Sn1$  Mechanismus abläuft hängt im Vergleich zu E2/ $Sn2$  weniger von der Abgangsgruppe beeinflusst, da die Zwischenstufen identisch sind. Sind die Substituenten am reaktiven C-Atom voluminös wird die Eliminierung bevorzugt, da hier der Bindungswinkel des Alkens ( $120^\circ$ ) größer ist als beim Alken ( $\sim 109^\circ$ ).

Diese Reaktion ist nicht stereospezifisch, da das gebildete Carbenium – Ion trigonal planar ist, und sowohl *syn*- als auch *anti*- Eliminierung zu gleichen Anteilen möglich ist. Sind in den Edukten die Substituenten, infolge nicht drehbarer Doppelbindungen fixiert, wird fast nur das *Z* – Alken eliminiert.



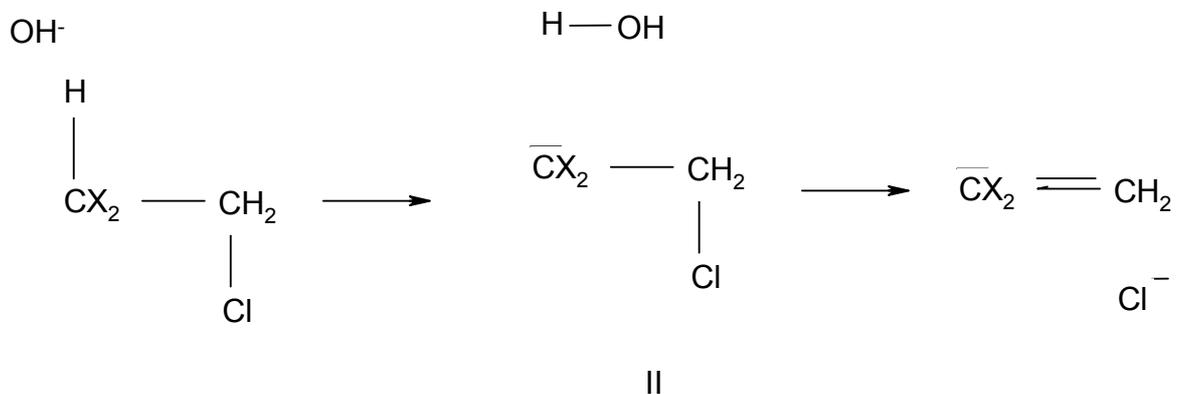
#### Regioselektivität :

Hier entsteht überwiegend das *Saitzew* – Produkt ( Alken mit mehr Substituenten; thermodynamisch stabiler, da Alkylgruppen die Doppelbindung durch *Hyperkonjugation* stabilisieren).

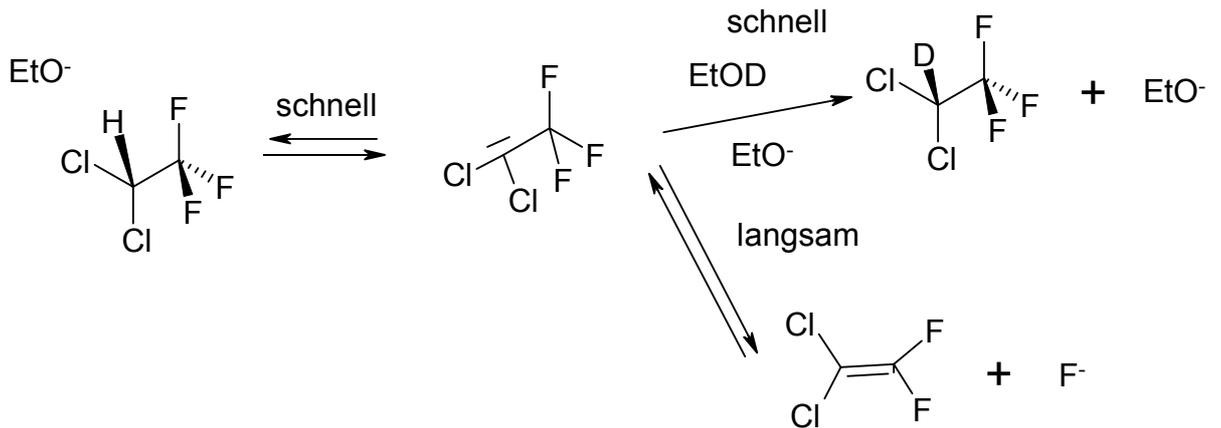
Dies ändert sich aber mit zunehmender Basizität der Abgangsgruppe, so dass mehr das *Hofmann* – Produkt ( wenige Substituenten an Doppelbindung) gebildet wird. Daran kann man sehen, dass die starke Base ein Proton herausreißt, so dass die Orientierung der Doppelbindung mehr durch die Acidität der Wasserstoffatome beeinflusst wird.

#### E1cB – Reaktionsmechanismus:

Der Verlauf ist kinetisch gesehen, ähnlich dem E2-Mechanismus. Hier wird zuerst die H-C – Bindungen gebrochen und ein Carbanion (II) gebildet, welches die konjugierte Base zum Edukt darstellt. Daher auch der Name „conjugate Base“. Anschließend wird die C-Cl – Bindung gebrochen.



Die Substituenten X müssen stark elektronenanziehend sein, damit das freie Elektronenpaar gut stabilisiert wird. Außerdem muß die Abgangsgruppe eine starke Bindung mit dem C- Atom ausbilden, damit zuerst die C-H – Bindung gespalten wird. Der Beweis, dass eine E1cB und nicht eine E2 –Reaktion abläuft gestaltet sich schwierig, da die Geschwindigkeitsgleichung für beide Prozesse gleich ist. Man kann sich allerdings wieder mit einem Isotopenaustausch des Wasserstoffs mit Deuterium behelfen. In diesem Fall am Ethanol, dessen Ethanolat – Ion das  $\beta$ -ständige H-Atom angreift. Wird die Reaktion mit 1,1- Trifluor-2,2 – Dichlorethan frühzeitig abgebrochen, findet man im Edukt überwiegend Deuterium. Daran kann man sehen, dass der reversible Protonenaustausch schneller abläuft, als die Fluorid- Abspaltung.

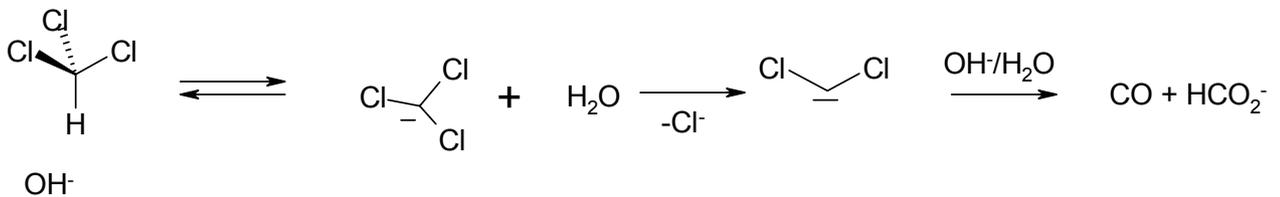


### $\alpha$ -Eliminierung:

Bei dieser Reaktionsart werden beide Substituenten von einem C-Atom abgespalten. Es werden Carbene gebildet, welche gegenüber elektronenreichen Reagenzien sehr reaktiv sind, da der Kohlenstoff nur 6 Elektronen in der Valenzschale besitzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist folgendermaßen definiert:

$$V = k[\text{HCCl}_3][\text{OH}^-] \text{ (für diese spezielle Reaktion)}$$

Die Reaktion läuft nach dem selben Mechanismus ab, wie die E1cB-Reaktion. In der Beispielreaktion tritt das Hydroxid-Ion als starke Base auf anstatt als Nucleophil einen Chlorsubstituenten zu verdrängen.



Dieser Reaktionstyp konnte auf ähnliche Weise mit deuteriertem Wasser nachgewiesen, wie der E1cB-Mechanismus.

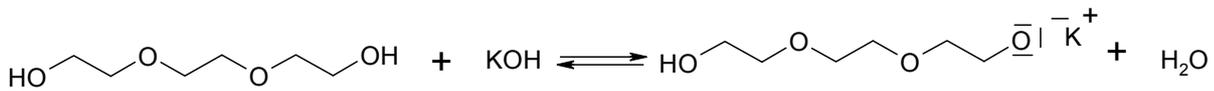
### **Vergleich der Reaktionsbedingungen**

Abgangsgruppe	Lösemittel	Bau des Eduktes	Reaktionsart	Reaktant	Orientierung
Gut	Stark polar, aprotisch	Tertiäres C-Atom, von Substituenten mit	E1		Saytzev

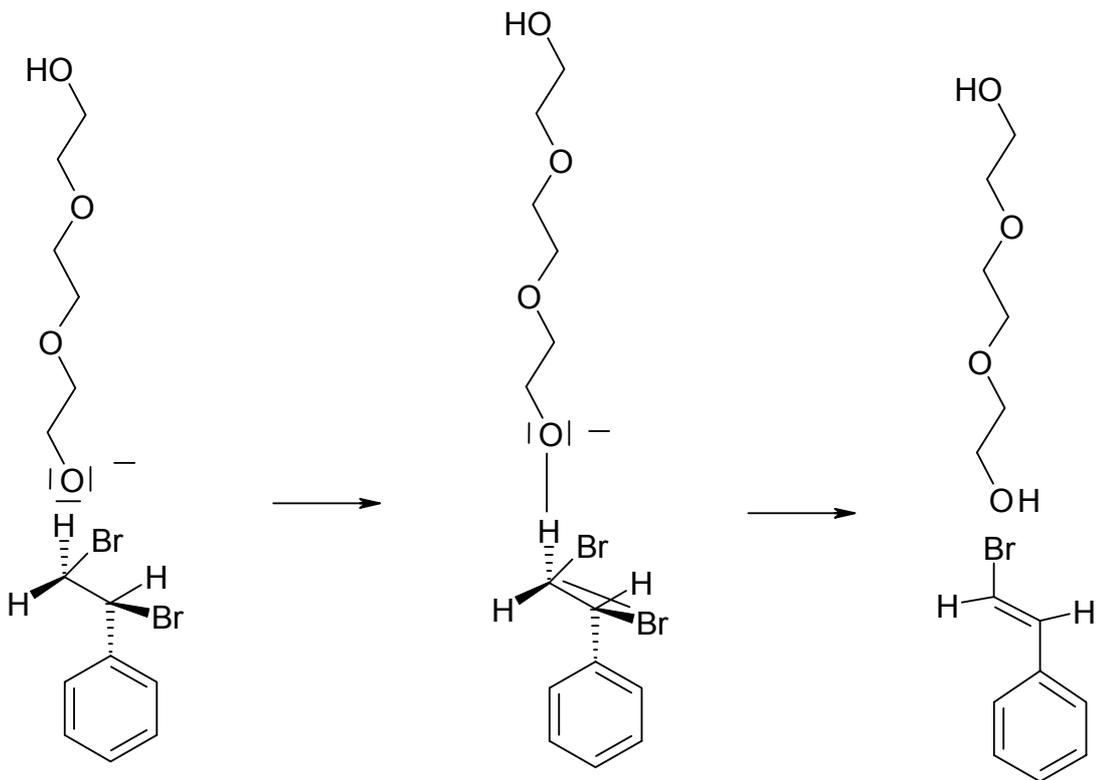
		+I-Effekt umgeben			
Gut , stark basisch	Stark polar, aprotisch	Tertiäres C-Atom, von Substituenten mit +I-Effekt umgeben	E1		Hofmann
Gut, schwach basisch	Protisch, wenig polar	Am $\alpha$ -C-Atom Tertiär, am $\beta$ -C-Atom -i oder -M Substituenten	E2	Stark basisch	Saytzev
Sehr schlecht	Stark basisch	-I oder -M-Substituenten am $\beta$ -C-Atom	E1cB		
Schlecht	Protisch, sperrig, wenig polar	Am $\beta$ -C-Atom $\sigma$ -Donoren (Alkyl-Gruppen)	E2		Hofmann

Zusammenfassend möchte ich noch hinzufügen, dass Eliminierungen im allgemeinen bei Temperaturerhöhung bevorzugt sind, da sie eine höhere freie Aktivierungsenthalpie benötigen

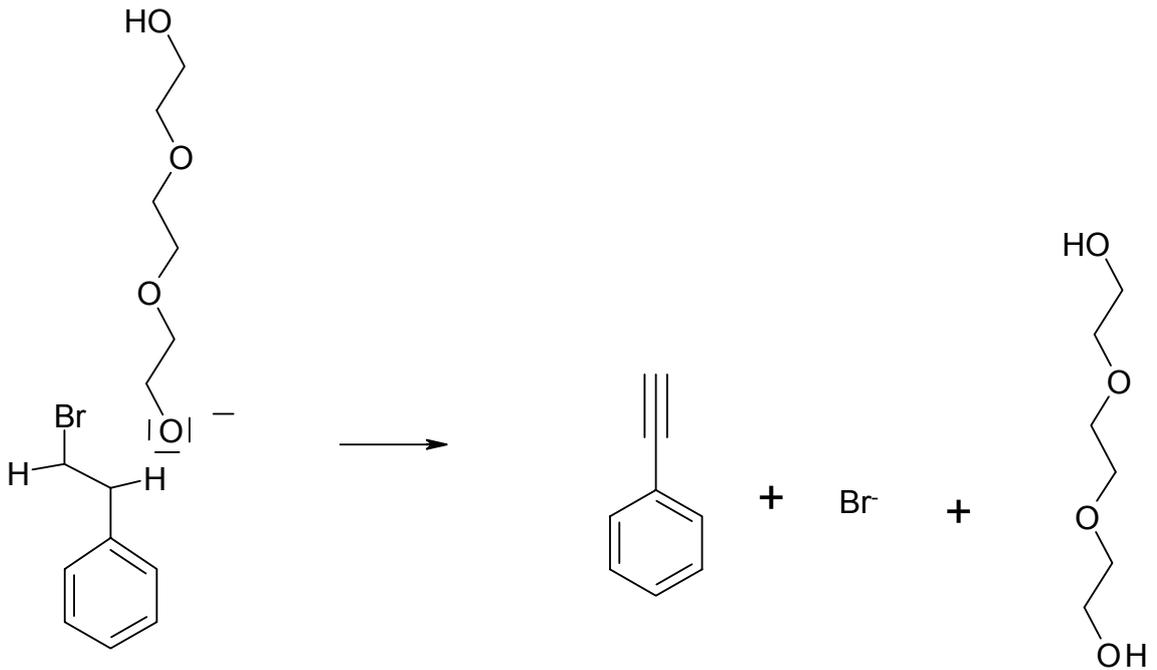
In unserem Fall liegt demzufolge eine E2-Reaktion vor. Es findet keine Orientierung statt, da die Alkylkette nur aus 2 Atomen besteht. Zuerst wird das Alkoholat-Ion gebildet. Dies ist stark basisch, aber nicht sehr polar und größer als ein Hydroxid-Ion. Somit wurde das Lösemittel aktiviert.



Die Base wird zuerst am weniger substituierten C-Atom in *anti*-Position zum Brom ein H-Atom abspalten., da sie ja groß ist und dort weniger sterisch gehindert ist



Dabei entsteht das stabilere *trans*-Produkt. Im 2. Schritt wird aber bevorzugt, das in geringen Mengen entstandene *cis*-Produkt viel besser eliminiert, da die angreifende Base und die freien Elektronenpaare des Broms abstoßen würden. Der Mechanismus ist genau derselbe.

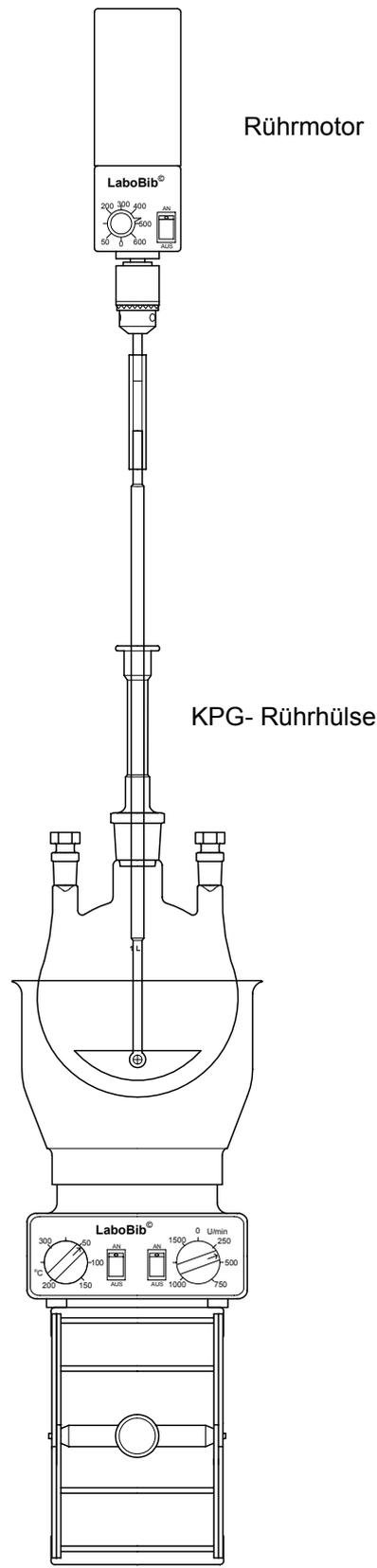


Durchführung:

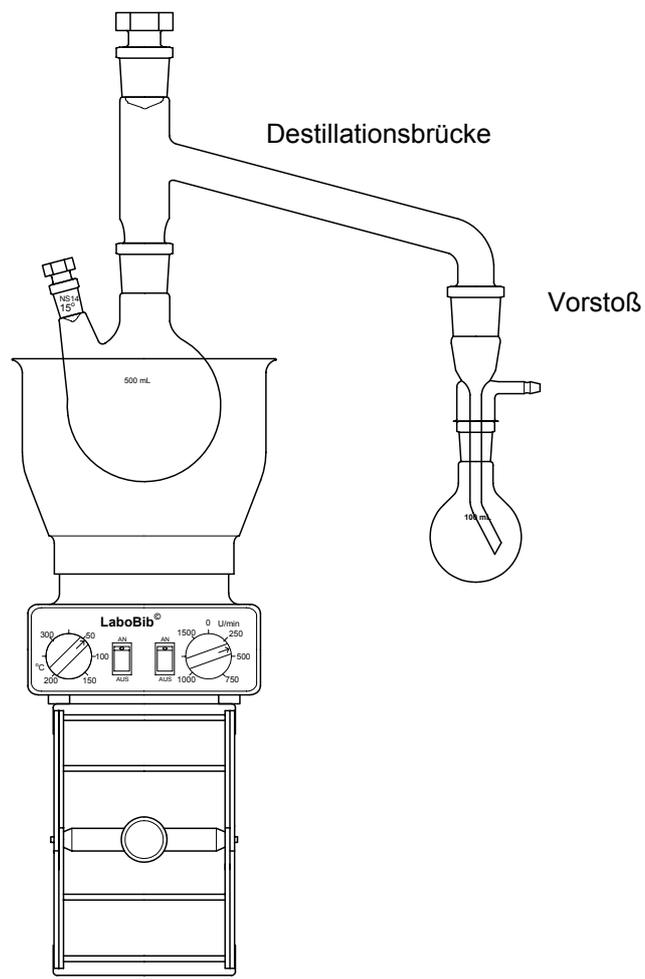
In einem 1L- Zweihalskolben werden 65,6 g KOH in 300 mL Triglycol mit einem mechanischem KPG-Rührer bei 100 °C gelöst. Dabei sollte der Kolben nie ganz verschlossen sein, solange geheizt wird, sonst kann sich die Luft nicht ausdehnen. Nach dem Abkühlen sollte der Kolben wieder verschlossen werden, da die Lauge stark hygroskopisch ist. Die braune Lösung musste über Nacht stehen gelassen werden. Nach einstündigem Erhitzen auf ~60 °C war die Lösung wieder flüssig. Nun wurde die Destillationsapparatur aufgebaut und nach Zugabe des festen Eduktes und Siedesteinen auf 200°C Ölbadtemp. erhitzt. Auf ein Innenthermometer würde aufgrund der stark ätzenden Kalilauge verzichtet. Die Mischung begann erst bei 194°C Ölbadtemperatur leicht zu schäumen. Nach 3 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, da kein Flüssigkeitsübergang mehr fest zustellen war. Die beiden Phasen wurden getrennt und die wässrige 2mal mit Ether ( ca 20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert.

Apparaturen:

Geschlossene Rührapparatur



Destillationsapparatur



Auswertung :

Als Rohprodukt wurden 14,2g Phenylacetylen erhalten. Theoretisch wurde folgende Masse berechnet:

$$n(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}) = \frac{m(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan})}{M(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan})}$$

$$n(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}) = 0,235 \text{ mol}$$

$$m(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}) = M(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}) \cdot n(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan})$$

$$m(1,2\text{-Dibrom-1-phenylethan}) = 23,97\text{g}$$

$$23,97\text{g} = 100\%$$

$$14,2\text{g} = x$$

$$x = 59,24\%$$

Die Reindarstellung erfolgte mittels fraktionierter Destillation unter Vakuum.

Fraktion	K <sub>p</sub> [°C]	P [mbar]	Masse [g]	N <sub>D</sub>	RT	Reinheit [%]
1	32				0,58	100
2	46	33	12,1	1,5485		
3	46	34	1,2	1,5472	3,29	99,488
4	25-50				3,32	97,859
5	45	31	1	1,5486	3,29	98,916

Wir haben Fraktion 1 und 2 vereinigt, da man aufgrund des niedrigen Dampfdruckes des Stoffes in den Fraktionen keine Brechzahlen bestimmen konnte. Der Geruch identifizierte die Flüssigkeiten als Ether. Nach dem Vakuum angeschlossen wurde, verdampfte der Kolbeninhalt. Deswegen konnte er auch nicht ausgewogen werden. Die restlichen Fraktionen haben sehr ähnliche Brechzahlen, welche unter der des Phenylacetylen (Literaturwert:  $n_D^{20} = 1,55524$ ) liegen. Allein die Brechzahlen machen den Anschein, das in den Kolben dieselbe Stoffzusammensetzung ist und sie somit letztendlich nur eine Fraktion enthalten. Dies bestätigt die Auswertung der GC- Ergebnisse.

GC-Bedingungen: Säulentyp : SE 30

Säulenlänge : 2m

Injektionsvolumen: 0,25µl

Temperatur: 100°C

In der 1. Fraktion (1+2 vereinigt) ist zu 100% Ether. In den Fraktionen 2, 3 und 4 ist der selbe Bestandteil (Phenylacetylen) zu 100% enthalten.

