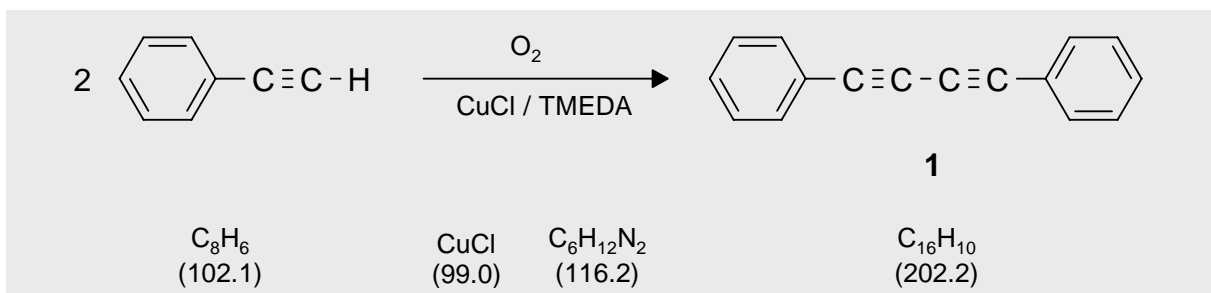


6.1.5.1 Dehydrierende (oxidative) Kupplung von Phenylacetylen (Ethinylbenzol) mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid zu Diphenylbutadien (1)

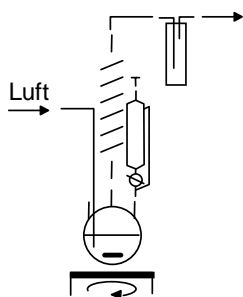


Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Phenylacetylen	Sdp. 142–144 °C, $d = 0.93$ g/ml, wird in Versuch 2.2.5 dargestellt.
Kupfer(I)-chlorid	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen- diamin (TMEDA)	Sdp. 120–122 °C, $d = 0.78$.
Aceton	Sdp. 56 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.

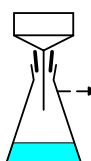
Durchführung



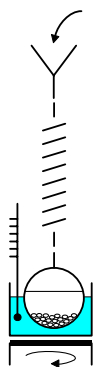
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer Reaktionsapparatur aus einem 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Gaseinleitungsrohr mit Frittenboden, Tropftrichter und Rückflusskühler wird auf den Kühler eine Waschflasche in der angegebenen Schaltung aufgesetzt. Man gibt 0.25 g Kupfer(I)-chlorid, 0.3 ml TMEDA und 40 ml Aceton zu, das Gaseinleitungsrohr soll soweit wie möglich in die Lösung eintauchen, aber den Magnetrührstab nicht behindern. Anschließend wird die mit der Waschflasche verbundene Wasserstrahlpumpe so eingestellt, dass ein mäßiger Luftstrom durch die Lösung gesaugt wird. Innerhalb von 5 min werden 50 mmol (5.11 g, 5.50 ml) Phenylacetylen unter Rühren zugetropft,¹ anschließend wird noch weitere 2 h Luft durch die Lösung gesaugt.

Isolierung und Reinigung



Die Lösung wird über einen Hirschtrichter mit geradem Vorstoß direkt in einen 100-ml Rundkolben filtriert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und die Lösung am Rotationsverdampfer (oder über eine einfache Destillationsapparatur) auf etwa 15 ml eingengt ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Beim Abkühlen (evtl. Anreiben) kristallisiert das Rohprodukt aus. Es wird mit 30 ml Wasser versetzt, auf einem Büchner-Trichter abgesaugt und mit ca. 30 ml Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr blau ist.² ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Das Rohprodukt wird lufttrocken gesaugt, in 50 ml Cyclohexan gelöst und die Lösung nochmals über einen kleinen, etwa 1 cm mit Celite beschichteten Büchnertrichter abgesaugt (zweimal mit je 20 ml Cyclohexan nachwaschen) ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_2$). Man bestimme Ausbeute (g, %) und Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78) (→ E₃)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) (→ E₄)
- Ethanol/Wasser-Mischungen (→ E₃)
- Cyclohexan (Sdp. 80, DK 2) (→ E₄)

Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (Mutterlauge → E₃) und im Exsikkator über Kieselgel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 80–90%, Schmp. 88 °C.

¹ Was ist zu beobachten?

² Deuten Sie!

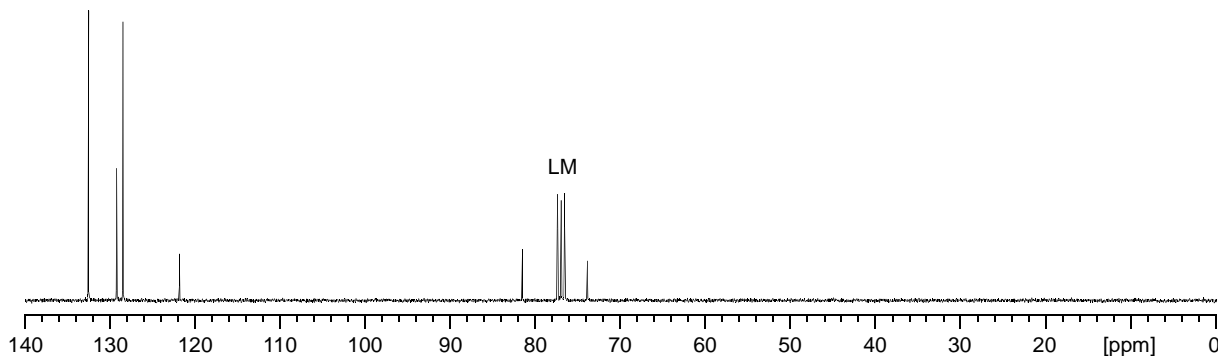
Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

- E₁: Filter und Filterrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₂: Wässrige Lösung mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E₃: Wässrige Mutterlaugen → Entsorgung (H₂O mit RH).
- E₄: Wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RH).
- R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Aceton).
- R₂: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

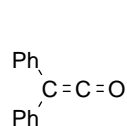
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.29–7.40 (m, 6 H), 7.50–7.59 (m, 4 H).

¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 73.96 (C), 81.59 (C), 121.84 (C), 128.47 (CH), 129.23 (CH), 132.53 (CH).

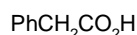


* Formulieren Sie den zu **1** führenden Mechanismus.

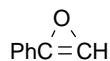
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



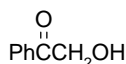
A



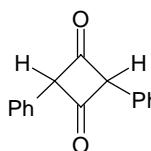
B



C



D



E

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–E** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/E** und **C/D**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Diese Reaktion stellt die Hay-Variante der Glaser-Kupplung dar.^[1] Zur Kupplung Phenylacetylen nach der Eglinton-Variante zu **1** siehe [2].

[1] A.S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320–3321.

[2] J.D. Campbell, G. Eglinton in *Organic Syntheses Coll. Vol. 5* (Hrsg. H.E. Baumgarten), J. Wiley & Sons, New York, **1973**, S. 517–520.