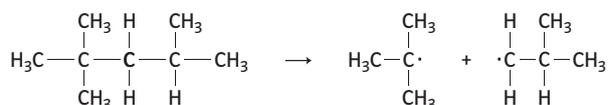


8 Reaktionswege und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie

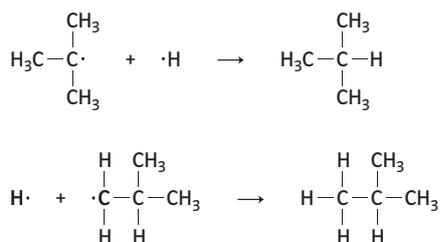
8.13 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1 Zerfall eines Isooctan-Moleküls in isomere Butyl-Radikale:



Reaktion der isomeren Butyl-Radikale mit Wasserstoff-Radikalen:

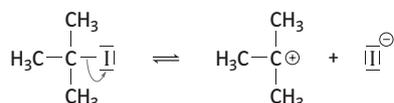


A2

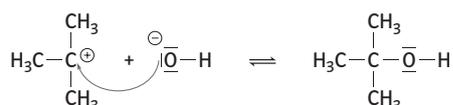
- Substitutionsreaktionen: chemische Reaktionen, bei denen Atome oder Atomgruppen durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden
- Additionsreaktionen: chemische Reaktionen, bei denen Moleküle aufgrund von Doppel- oder Dreifachbindungen Atome oder Atomgruppen binden
- Eliminierungsreaktionen: chemische Reaktionen, bei denen aus Molekülen kleine Moleküle abgespalten werden

A3 Im 2-Iod-2-methylpropan-Molekül ist das Iod-Atom an ein tertiäres C-Atom gebunden. Wird ein Iodid-Ion abgespalten, entsteht ein tertiäres Carbo-Kation. Dieses ist relativ stabil, sodass die S_N1 -Reaktion (im Vergleich zur S_N2 -Reaktion) bevorzugt ist. Deshalb wird der Reaktionsmechanismus als S_N1 -Reaktion formuliert:

1. Reaktionsschritt:

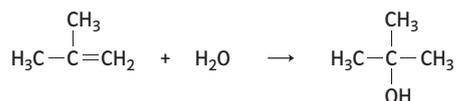


2. Reaktionsschritt:

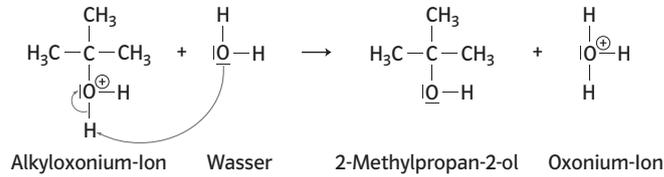
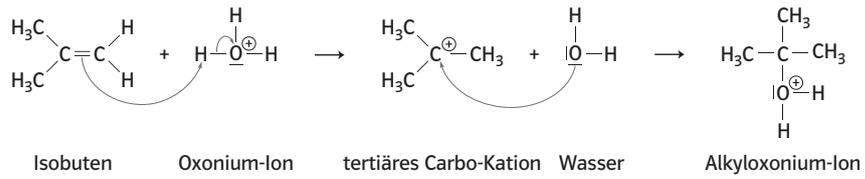


A4 Hinweis: Mit dieser Aufgabe wird A10 aus Kap. 8.1 aufgegriffen und vertiefend betrachtet.

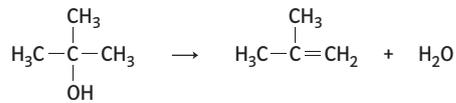
a) 1. Schritt – vom Isobuten zum 2-Methylpropan-2-ol:



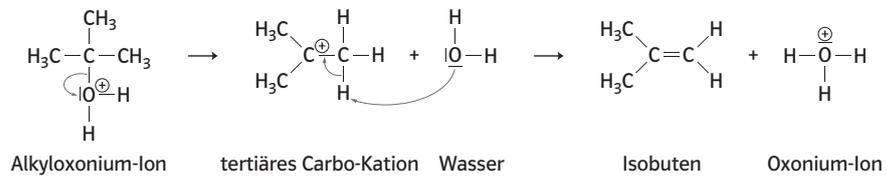
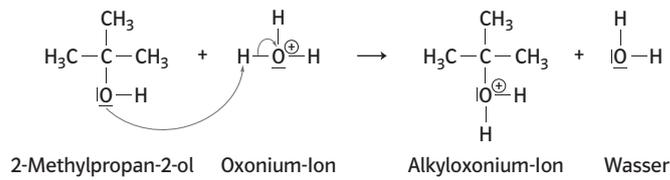
Es handelt sich um eine elektrophile Addition:



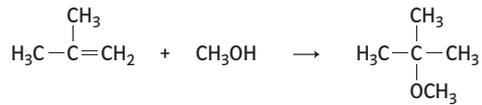
2. Schritt - vom 2-Methylpropan-2-ol zum Isobuten:



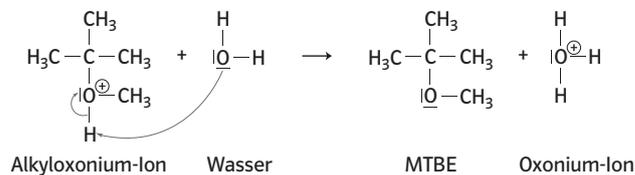
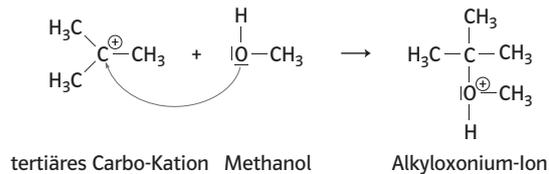
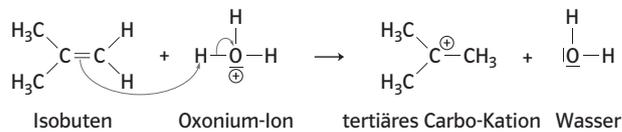
Es handelt sich um eine Eliminierung (E1-Mechanismus):



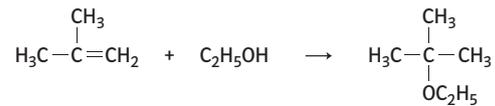
3. Schritt - vom Isobuten zum MTBE:



Es handelt sich um eine elektrophile Addition:



b) ETBE (Ethyl-tertiär-butylether) lässt sich aus Isobuten (2-Methylpropen) und Ethanol gewinnen:



Die Reaktionsschritte sind analog zur Reaktion von Isobuten mit Methanol, s. Teilaufgabe (a); man ersetzt das Edukt Methanol durch Ethanol und (beim Alkyloxonium-Ion und beim Produkt) die Methylgruppe am O-Atom durch eine Ethylgruppe.

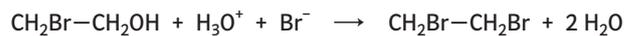
A5

a) Ethen reagiert mit einer wässrigen Lösung von Brom und Kaliumbromid (vorhandene Teilchen sind C_2H_4 , H_2O , Br_2 , Br^- und K^+):

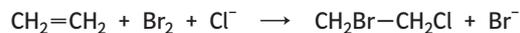


Reaktionsprodukte: 1,2-Dibromethan, 2-Bromethanol (2-Brom-1-hydroxyethan), Bromwasserstoffsäure

Denkbar ist noch diese Folgereaktion:

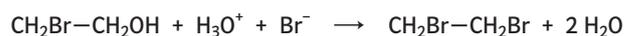


b) Ethen reagiert mit einer wässrigen Lösung von Brom und Natriumchlorid (vorhandene Teilchen sind C_2H_4 , H_2O , Br_2 , Cl^- und Na^+):



Reaktionsprodukte: 1,2-Dibromethan, 2-Bromethanol (2-Brom-1-hydroxyethan), 1-Brom-2-Chlorethan, Bromwasserstoffsäure

Denkbar sind z. B. noch diese Folgereaktionen:



Hinweis: Im ersten Reaktionsschritt bildet sich ein Bromonium-Ion. Deshalb enthalten alle direkt aus Ethen entstehenden Reaktionsprodukte mindestens ein Brom-Atom. Das Bromonium-Ion kann dann von den verschiedenen nucleophilen Teilchen angegriffen werden.

A6

a) Da es sich um eine elektrophile Addition handelt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit umso größer, je größer die negative Ladungsdichte an der C=C-Doppelbindung ist. Die beiden Methylgruppen im 2,3-Dimethylbut-2-en-Molekül erhöhen aufgrund ihres +I-Effekts die Ladungsdichte an der C=C-Doppelbindung. Die beiden Chlor-Atome im 1,2-Dichlorethen-Molekül verringern aufgrund ihres -I-Effekts die Ladungsdichte an der C=C-Doppelbindung.

b) Die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen führt zu einer Anhäufung von Elektronen zwischen den beiden Atomkernen. Ein elektrophiles Teilchen (ein Teilchen mit einer positiven Ladung oder Teilladung) wird davon angezogen, ein nucleophiles Teilchen wird aufgrund der gleichnamigen Ladungen abgestoßen.

A7

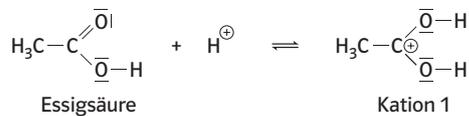
a) Essigsäurebutylester kann man im Schulversuch herstellen, indem man z.B. 1 mol Essigsäure und 1 mol Butan-1-ol zusammengibt und für längere Zeit bei ca. 80 °C am Rückflusskühler erhitzt. Man erhält dann nach dem Abkühlen ein Gleichgewichtsgemisch, in dem Essigsäure, Butan-1-ol, Essigsäurebutylester und Wasser nebeneinander vorliegen. Man kann das Gemisch anschließend in einen Scheidetrichter mit Wasser geben. Im Wasser (untere Phase) lösen sich Essigsäure, Wasser und auch Butan-1-ol weitgehend. Die obere Phase besteht hauptsächlich aus Essigsäurebutylester.

Hinweise:

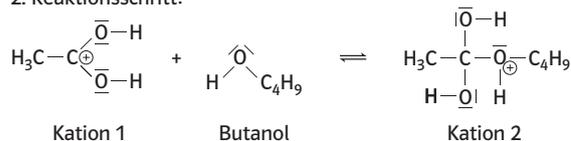
- Löslichkeit von Butan-1-ol: ca. 80 g in 1 l Wasser bei 20 °C
- Löslichkeit von Essigsäurebutylester: ca. 4 g in 1 l Wasser bei 20 °C
- Der Essigsäurebutylester kann nach der Abtrennung noch getrocknet werden, z.B. mit Calciumchlorid.
- Essigsäurebutylester kann nach dem beschriebenen Verfahren etwas schneller hergestellt werden, indem ein wenig Schwefelsäure als Katalysator zum Reaktionsgemisch gegeben wird.

b) Formulierung der Reaktionsschritte:

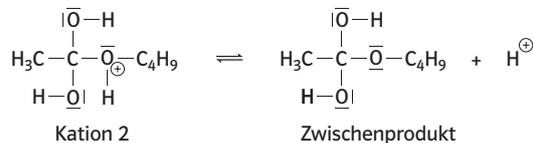
1. Reaktionsschritt:



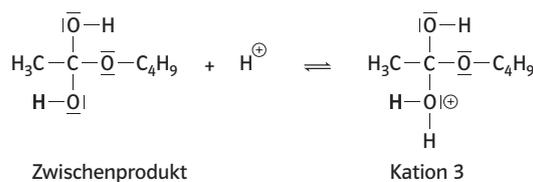
2. Reaktionsschritt:



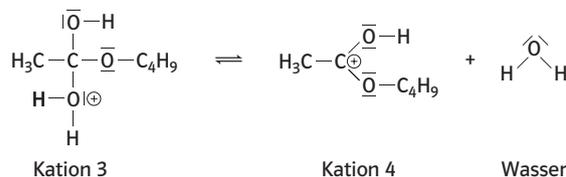
3. Reaktionsschritt:



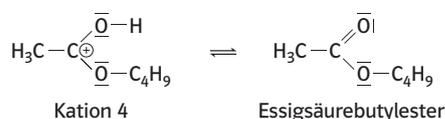
4. Reaktionsschritt:



5. Reaktionsschritt:



6. Reaktionsschritt:



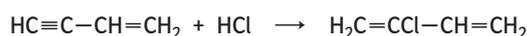
Erläuterungen zu den Reaktionsschritten:

1. Reaktionsschritt: Die Carbonylgruppe des Essigsäure-Moleküls wird protoniert.
2. Reaktionsschritt: Das protonierte Carbonsäure-Molekül (Kation 1) reagiert mit einem Butanol-Molekül in einer nucleophilen Addition zum Kation 2.
3. Reaktionsschritt: Das Kation 2 gibt ein Proton ab, wodurch der Katalysator wieder zur Verfügung steht. Damit ist die Addition des Butanol-Moleküls an das Essigsäure-Molekül abgeschlossen. Als Zwischenprodukt entsteht ein Molekül, das zwei Hydroxygruppen an einem Kohlenstoff-Atom trägt. Derartige Moleküle sind (nach der Erlenmeyer-Regel) nicht stabil.
4. Reaktionsschritt: Eine der Hydroxygruppen wird protoniert. Dies erleichtert im nächsten Reaktionsschritt die Abspaltung eines Wasser-Moleküls vom Kation 3.
5. Reaktionsschritt: Ein Wasser-Molekül spaltet sich ab, übrig bleibt das Kation 4.
6. Reaktionsschritt: Das Kation 4 gibt ein Proton ab und wird damit zum Essigsäurebutylester-Molekül, außerdem steht dadurch der Katalysator wieder zur Verfügung. Die Kondensationsreaktion ist abgeschlossen.

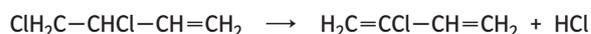
- c) Prinzipiell kann man das Gleichgewicht zur Seite der Produkte verschieben, indem man eines der Edukte im Überschuss einsetzt oder eines der Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Man kann also Essigsäure oder Butan-1-ol im Überschuss einsetzen, um eine höhere Ausbeute an Essigsäurebutylester zu erzielen. Es ist auch möglich, das Wasser durch einen höheren Einsatz der Schwefelsäure zu binden; das Wasser steht dann nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Ester aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

A8

- a) Herstellung von 2-Chlorbuta-1,3-dien (Chloropren) aus Ethin:



Herstellung von 2-Chlorbuta-1,3-dien (Chloropren) aus Buta-1,3-dien:



- b) Elektrophile Addition von Chlorwasserstoff an Butenin (Vinylacetylen):

