

SKRIPT  
ZUR  
VORLESUNG  
**ORGANISCHE CHEMIE 2**

WINTERSEMESTER 2009/2010

PROF. H. MAYR

Liebe Studierende,

ein Vorlesungsskript kann und soll nicht ein gutes Lehrbuch ersetzen. Betrachten Sie daher das nachfolgende Skript lediglich als Hilfsmittel, der Vorlesung leichter folgen zu können. Bewusst wurden Lücken gelassen, um Sie während der Vorlesung schon zum Mitarbeiten zu animieren.

Für Hinweise auf Fehler, die in der Erstfassung unvermeidbar sind, bedanke ich mich schon im Voraus.

Ihr Herbert Mayr

# 1 Radikale und Radikal-Reaktionen

## 1.1 Eigenschaften von Radikalen

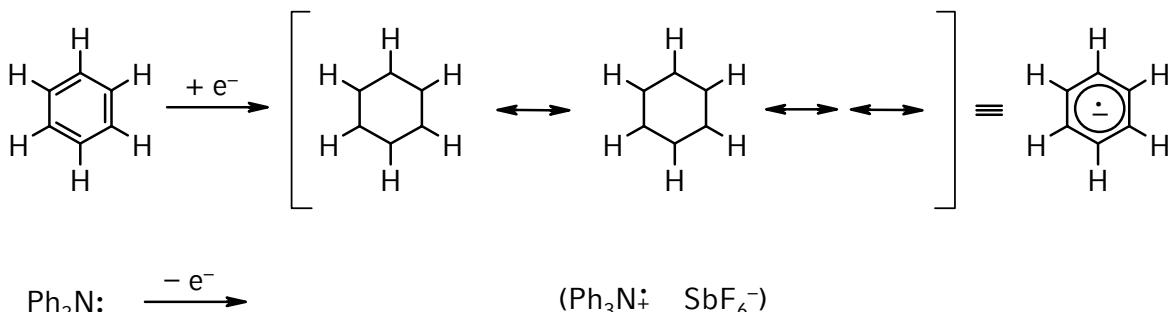
Radikale: Atome, Moleküle oder Ionen mit ungepaarten Elektronen

Beispiele:

Einfache, ungeladene Radikale:

Diradikale und Triradikale (2 bzw. 3 ungepaarte Elektronen):

Geladene Radikale (Radikal-Anionen und Radikal-Kationen):



Strukturen:

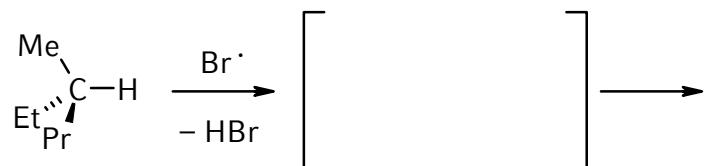
Carbokation (planar)	Carbanion (pyramidal)	Radikale

Die Elektronen befinden sich in  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitalen,  $p_z$ -Orbital ist leer.

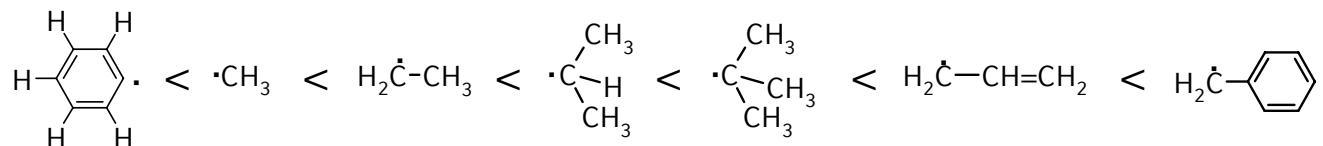
Das freie Elektronenpaar befindet sich in einem  $\text{sp}^3$ -Hybridorbital (Ausnahmen: Resonanzstabilisierte Carbanionen).

Im allgemeinen flache Energienhyperflächen, d. h. geringe Energieunterschiede zwischen planaren und pyramidalen Formen.

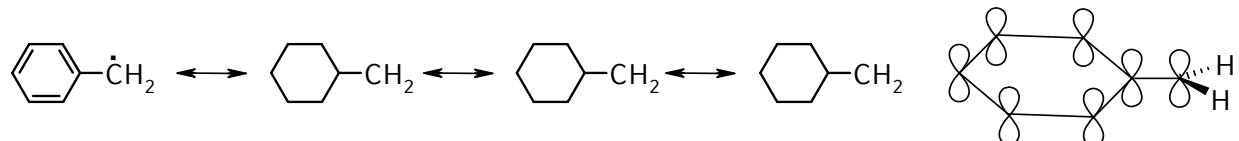
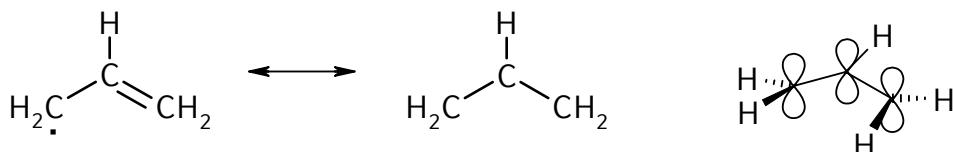
Konsequenz für Stereochemie radikalischer Substitutionen:



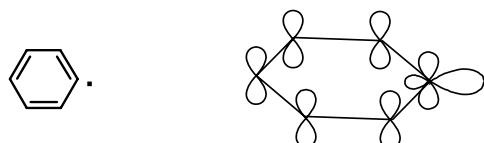
Stabilitätsreihe aus Bindungsdissoziationsenthalpien (BDEs):



Resonanzstabilisierung beim Allyl- und Benzyl-Radikal

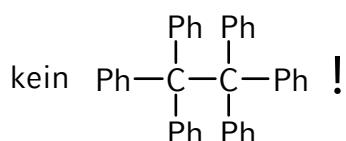
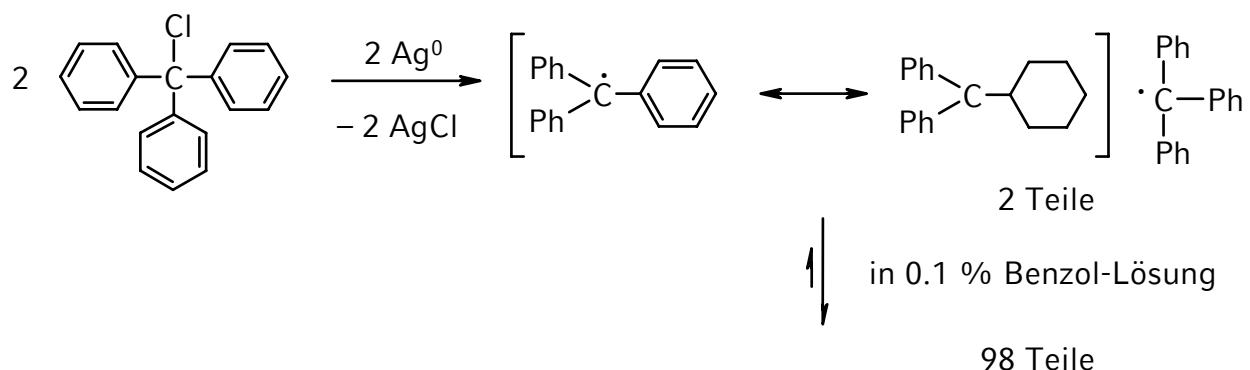


Keine Resonanzstabilisierung beim Phenyl-Radikal.

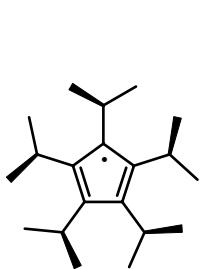


Manche Radikale sind wenig reaktiv (persistent)

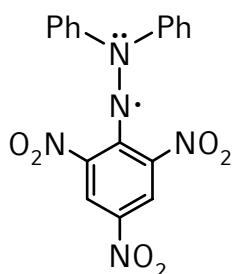
1900 erhielt Gomberg beim Behandeln von  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl}$  mit metallischem Silber einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ , der nicht die Struktur von Hexaphenylethan besitzt. Die Substanz ist zu 2 % in die Triphenylmethyl (Trityl)-Radikale dissoziiert.



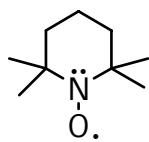
weitere persistente Radikale:



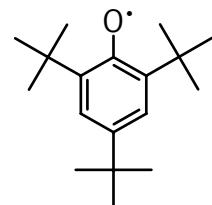
gelbgrüne,  
luftempfindliche  
Kristalle



**DPPH**  
(Diphenylpicrylhydrazyl)  
violette Kristalle



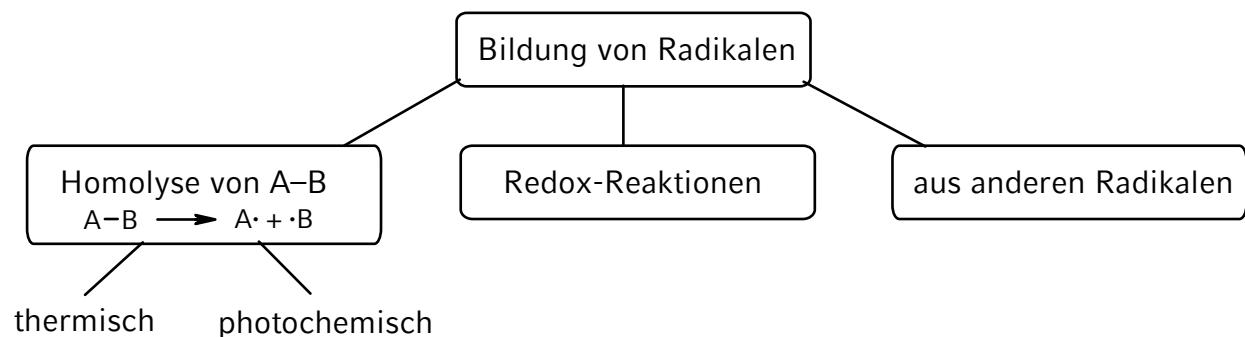
**TEMPO**  
(Tetramethylpiperidin-  
N-oxid)



dunkelblauer  
Feststoff

## 1.2 Bildung von organischen Radikalen

### 1.2.1 Übersicht



## 1.2.2 Homolytische Bindungsspaltungen

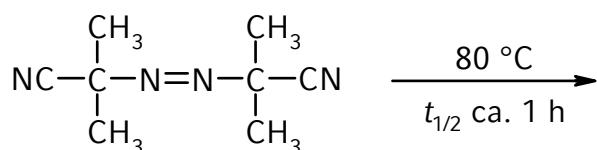
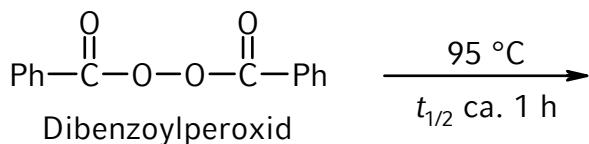
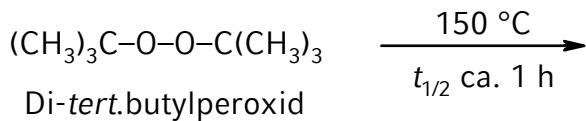
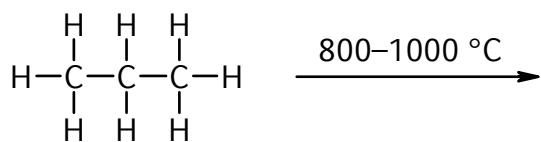


**Standardbindungsdissoziationsenthalpien (BDEs) (kJ mol<sup>-1</sup>)**

H–H	435	H–F	565
F–F	155	H–Cl	431
Cl–Cl	242	H–Br	364
Br–Br	192	H–I	297
I–I	150		
H <sub>3</sub> C–F	460		
H <sub>3</sub> C–Cl	350		
H <sub>3</sub> C–Br	294		
H <sub>3</sub> C–I	239		
H <sub>3</sub> C–CH <sub>3</sub>	377	HO–H	499
H <sub>2</sub> N–NH <sub>2</sub>	282	HOO–H	369
HO–OH	213	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO–H	445
CH <sub>3</sub> –H	439	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO–OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	160
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> –H	421	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO–OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	126
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH–H	411		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–H	400		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> –H	370	H <sub>3</sub> C–N=N–CH <sub>3</sub>	220
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> –H	369	$\begin{array}{c} CH_3 & & CH_3 \\   & &   \\ NC-C & -N=N-C & -CN \\   & &   \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$	131
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –H	472		
CH <sub>2</sub> =CH–H	465		
HC≡C–H	557		

(aus Y.-R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, 2003)

– Thermolysen

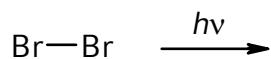


Azo-bis(isobutyronitril) = **AIBN**

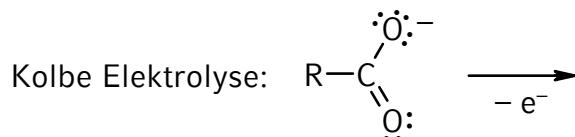
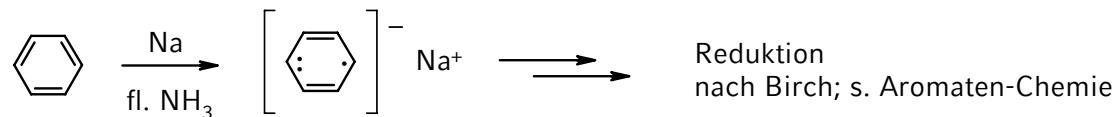
– Photolyse: Die Bindungsdissoziationsenergie kann auch durch Photonen aufgebracht werden.

$\lambda =$	300 nm (UV)	400 nm (violett)	600 nm (orange)
$E = h\nu$	$400 \text{ kJ mol}^{-1}$	$300 \text{ kJ mol}^{-1}$	$200 \text{ kJ mol}^{-1}$

Notwendigkeit der Absorption!



### 1.2.3 Redox-Reaktionen

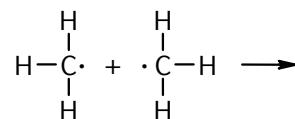


## 1.3 Reaktionen der Radikale

### 1.3.1 Übersicht

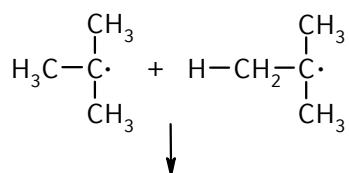
Verlust der Radikaleigenschaften

- Radikal-Kombinationen



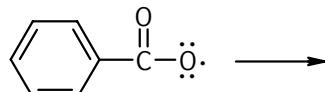
häufig diffusionskontrolliert  
( $k_2 = 10^9$  bis  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

- Disproportionierungen

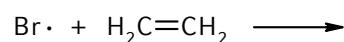


Bildung neuer Radikale

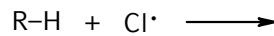
- Zersetzung von Radikalen bzw. Umlagerungen



- Addition von Radikalen an Mehrfachbindungen



- Abspaltung von Atomen durch Radikale



### 1.3.2 Radikalische Halogenierung von Kohlenwasserstoffen

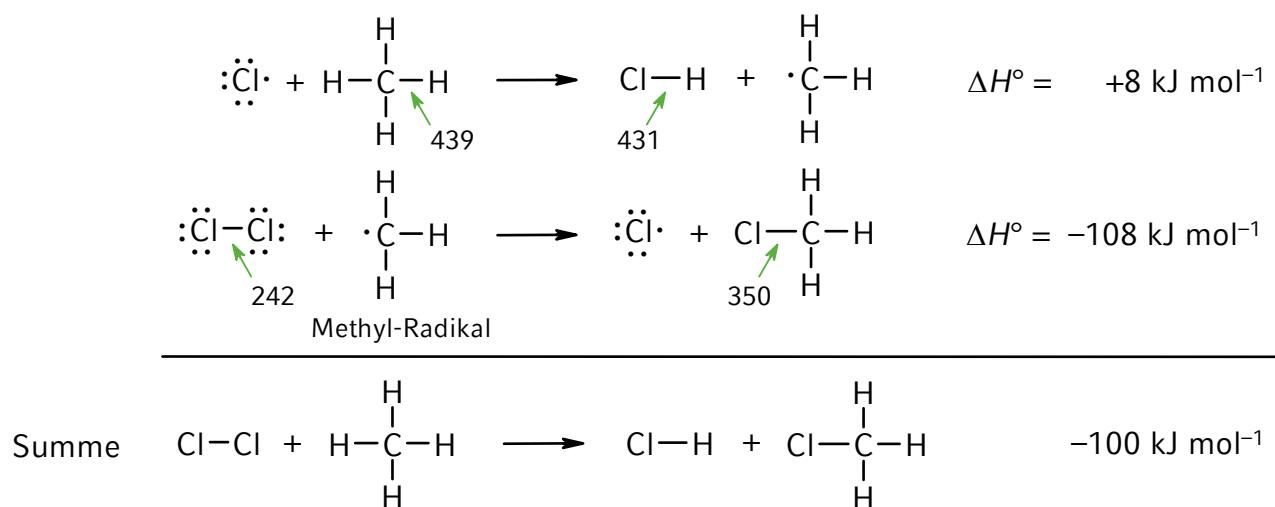
In der Grundvorlesung wurde bereits die radikalische Chlorierung des Methans besprochen.

Kettenstart:

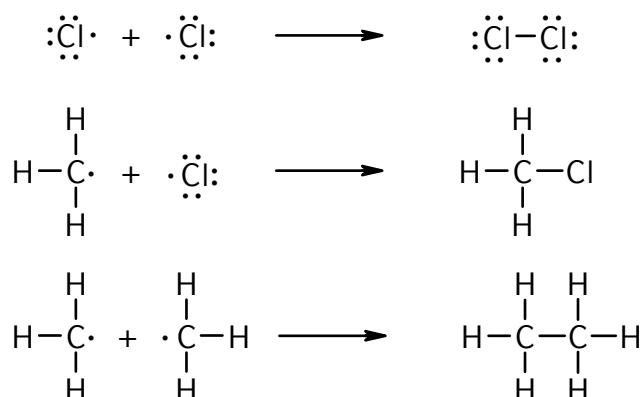


Durch ein Lichtquant oder durch Erhitzen auf über 300°C wird die Energie aufgebracht, um einzelne Chlor-Moleküle ( $\text{Cl}_2$ ) in Chlor-Radikale ( $\text{Cl}\cdot$ ) zu spalten.

Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:

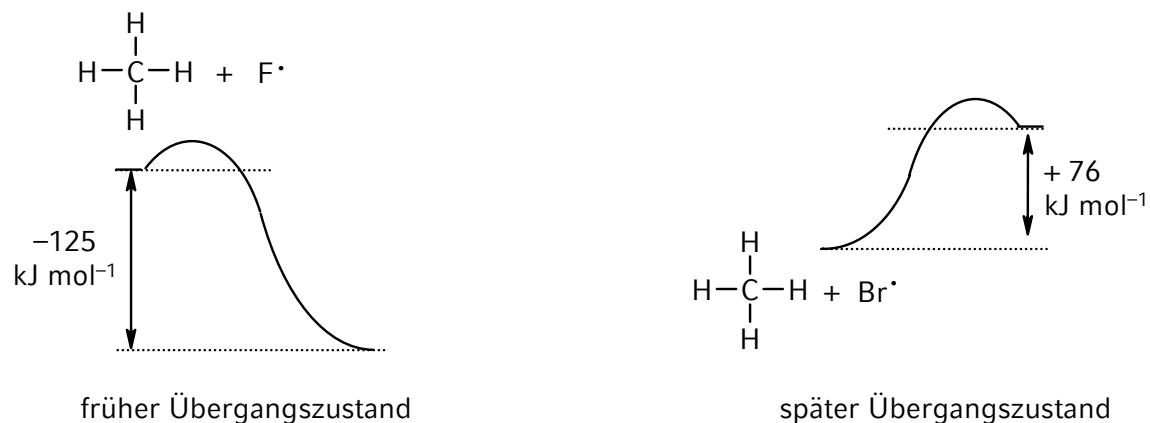


Warum sind nur Chlorierung und Bromierung nicht aber Fluorierung und Iodierung von Methan durch radikalische Substitution durchführbar?

	X =	F	Cl	Br	I	Energien in kJ mol <sup>-1</sup>
$\text{X}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{X}-\text{H} + \cdot\text{CH}_3$		-126	+8	+75	+142	
$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{X}-\text{CH}_3 + \text{X}\cdot$		-305	-108	-102	-89	
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{X} + \text{H-X}$		-431	-100	-27	+53	

### Hammond-Postulat

Schnelle exotherme Reaktionen haben einen frühen Übergangszustand (Edukt-ähnlich). Langsame endotherme Reaktionen haben späten Übergangszustand (Produkt-ähnlich)



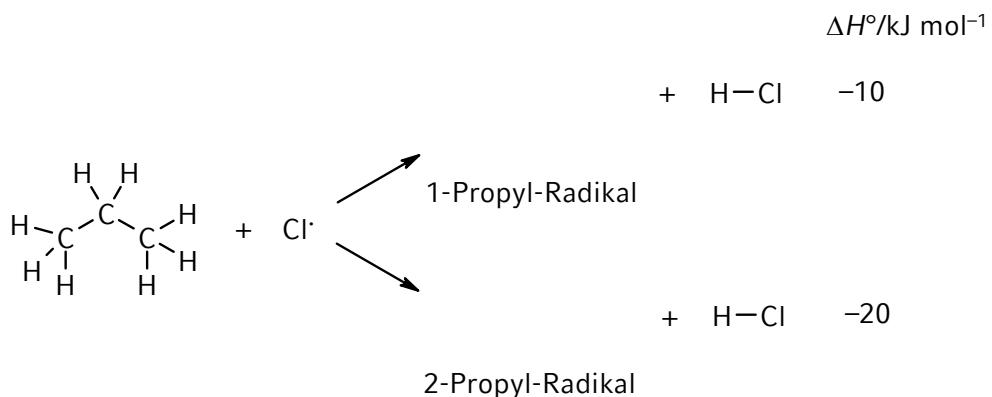
### 1.3.3 Selektivität von Halogenierungen (s. OC-1 Vorlesung)

#### Chlorierung von Propan

**Regioselektivität:** Von zwei möglichen, ähnlichen Regionen wird eine bevorzugt angegriffen.



Warum werden 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan nicht im statistischen Verhältnis der Wasserstoff-Atome gebildet (6 : 2 entspricht 75% : 25%)?

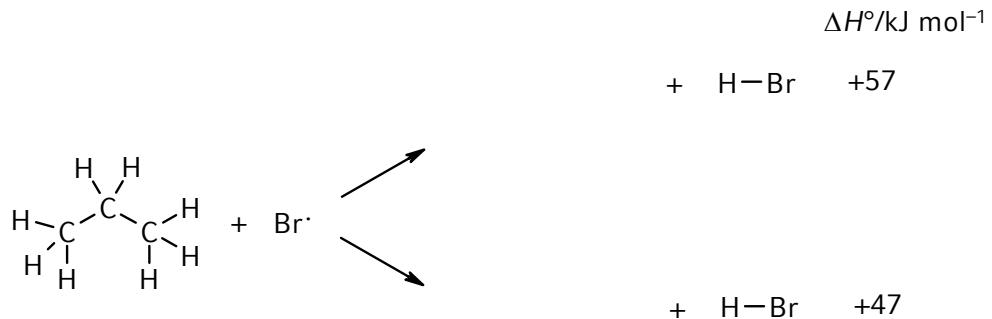


Weil das 2-Propyl-Radikal stabiler ist als das 1-Propyl-Radikal, wird mehr 2-Chlorpropan gebildet als aus statistischen Gründen zu erwarten ist.

Stabilisierung der Radikale:  $\text{CH}_3 < \text{prim} < \text{sek} < \text{tert}$

Nach dem Hammond-Postulat wirkt sich die unterschiedliche Reaktionsenthalpie der exothermen Reaktionen geringfügig auf den Übergangszustand der Wasserstoff-Abspaltungen aus, sodass statt des statistischen Werts für 2-Chlorpropan (25%) 57% gebildet werden.

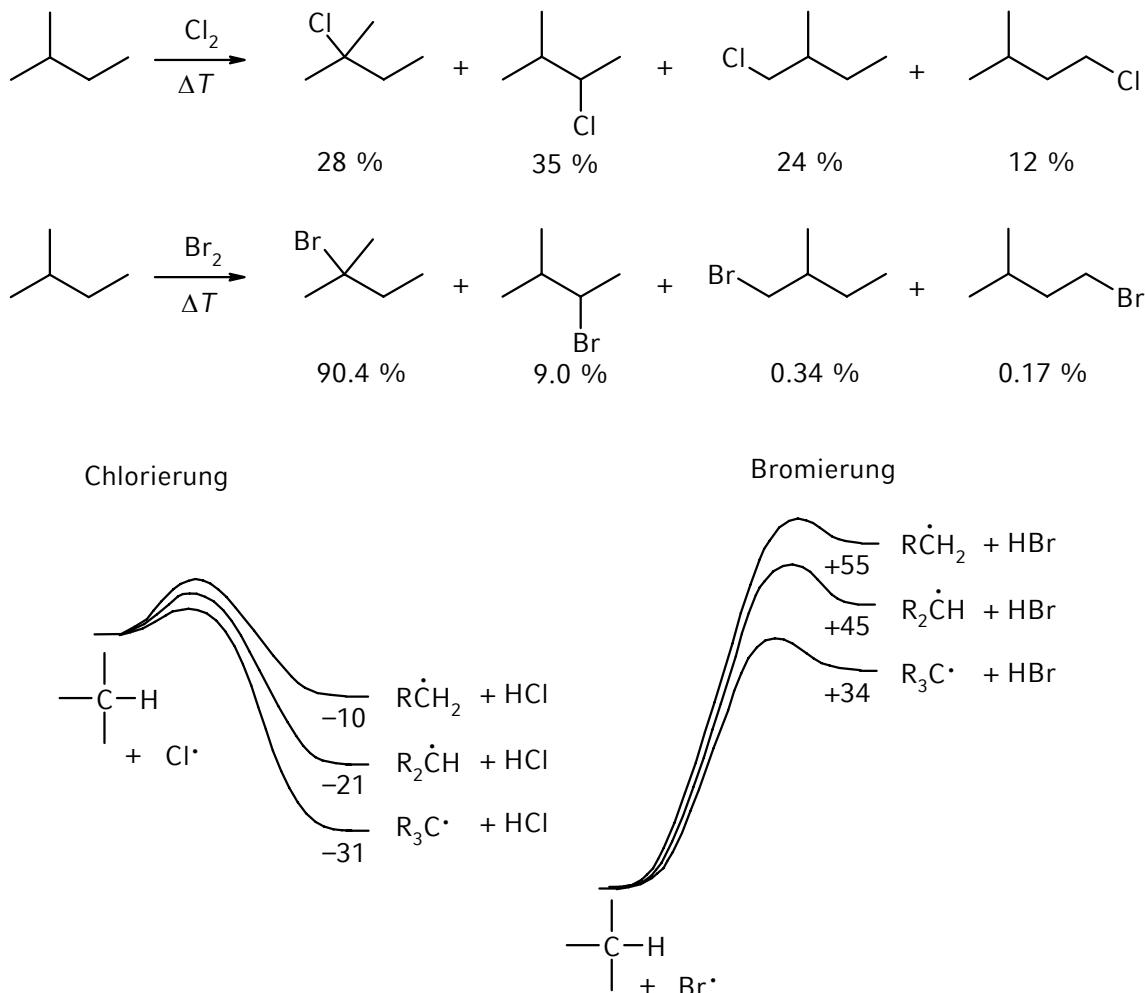
### Bromierung von Propan



Da die Reaktion des Bromradikals mit den primären und sekundären C-H-Bindungen des Propans endotherm ist, wirkt sich die unterschiedliche Stabilisierung primärer und sekundärer Radikale im späten Übergangszustand der Bromierung stärker aus als im frühen Übergangszustand der Chlorierung. Konsequenz: Bromierungen sind selektiver als Chlorierungen, und es werden nun 91% des vom stabileren Isopropylradikal abgeleiteten 2-Brompropans gebildet (statt der statistischen 25%).

### Das „Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip“

Mit zunehmender Reaktivität von Reaktanten nimmt ihre Selektivität ab. Entgegen früheren Behauptungen, die in vielen Lehrbüchern immer noch vertreten werden, handelt es sich hierbei nicht um einen allgemein gültigen Zusammenhang! Details in Fortgeschrittenen-Vorlesungen! Wenn Sie sich früher schon damit befassen wollen, lesen Sie unseren Aufsatz: *Das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip: ein unzerstörbarer Mythos der organischen Chemie* (*Angewandte Chemie* **2006**, 118, 1876-1886).



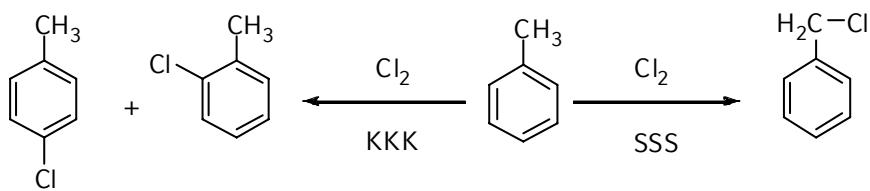
Produktverhältnisse bei der Chlorierung und Bromierung von 2-Methylbutan und berechnete Reaktionsenthalpien ( $\Delta_f H$  in  $\text{kJmol}^{-1}$ ), Abbildung aus *Angewandte Chemie* **2006**, 118, 1876-1886.

**Chemospezifität:** Bevorzugte Reaktion eines Reagenzes mit einer von zwei (oder mehreren) funktionellen Gruppen.

Chlorierungen haben eine geringe Chemospezifität.

Das Chlor-Radikal differenziert wenig zwischen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sodass bei der radikalischen Chlorierung von Methan stets ein Gemisch von einfach und mehrfach chlorierten Produkten entsteht.

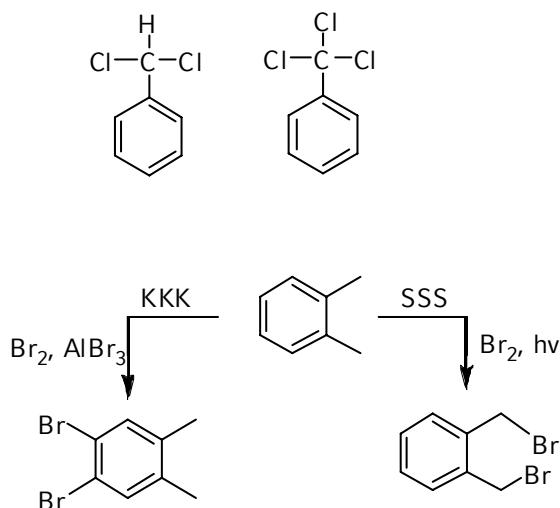
## Radikalische Substitution an Aromaten



**KKK** = Kälte, Katalysator, Kern -> elektrophile aromatische Substitution

**SSS** = Sonne, Siedehitze, Seitenkette -> radikalische Substitution

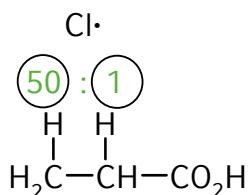
Bei radikalischer Chlorierung: oft mehrfache Chlorierung:



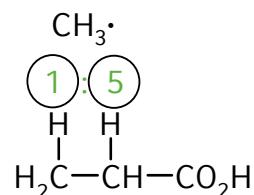
(Elektrophile Aromatische Substitution)  
es entstehen keine Radikale

Daneben spielen polare Effekte eine Rolle

H-Abstraktion aus Propionsäure



$\text{Cl}\cdot$  ist elektrophiles Radikal

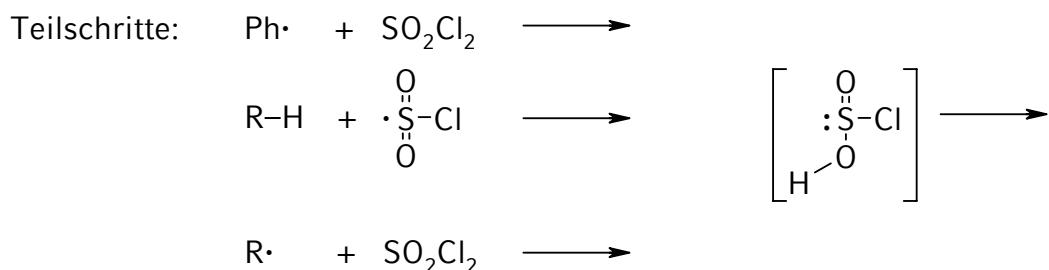
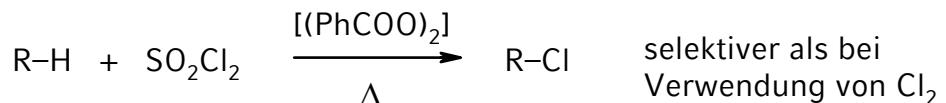


$\text{CH}_3\cdot$  ist nucleophiles Radikal

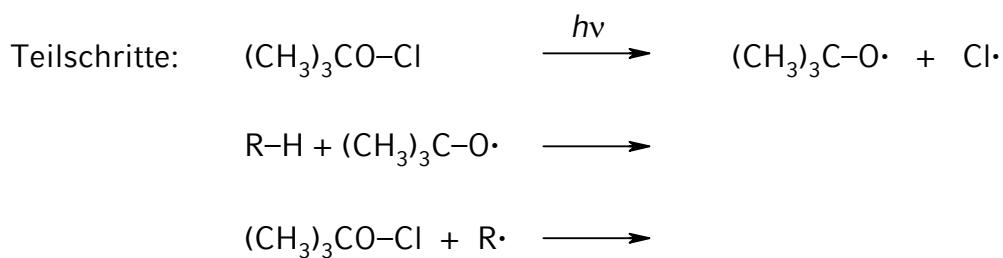
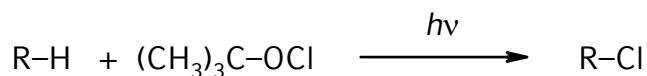
### 1.3.4 Synthesebeispiele für radikalische Halogenierungen

Da im Labor der Einsatz elementaren Chlors problematisch ist, verwendet man zur radikalischen Chlorierung meist andere Chlorierungsmittel, die häufig auch selektiver sind als  $\text{Cl}_2$ .

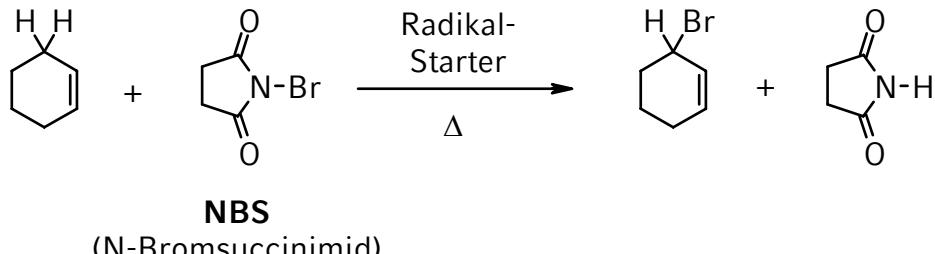
- Chlorierung mit Sulfurylchlorid



- Chlorierung mit *tert*-Butyl-hypochlorit

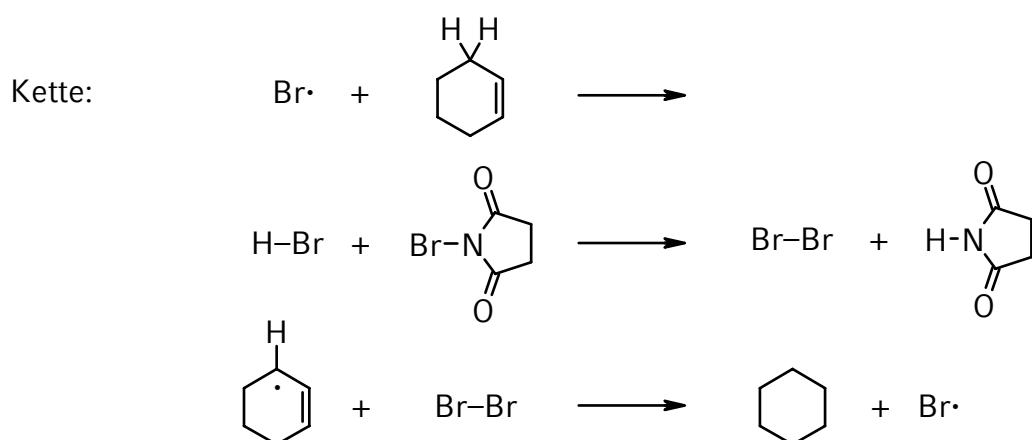


- Bromierungen mit elementarem Brom wurden oben besprochen.
- Allylbromierung nach Wohl-Ziegler

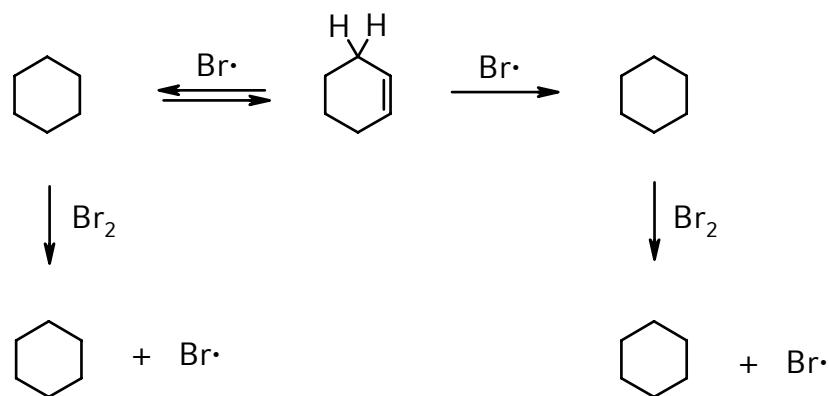


Mechanismus:

Start: Über verschiedene Wege kann es zur Bildung von Brom-Radikalen kommen.

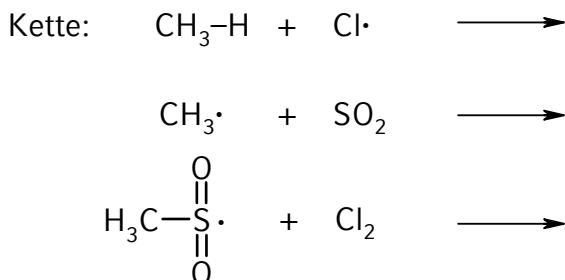
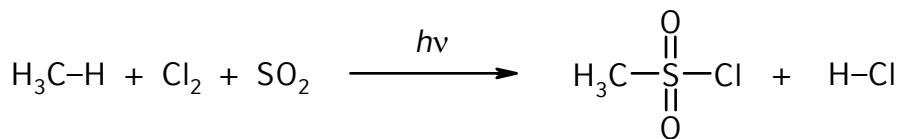


Warum kommt es nicht zur radikalischen Addition von Brom an die Doppelbindung?

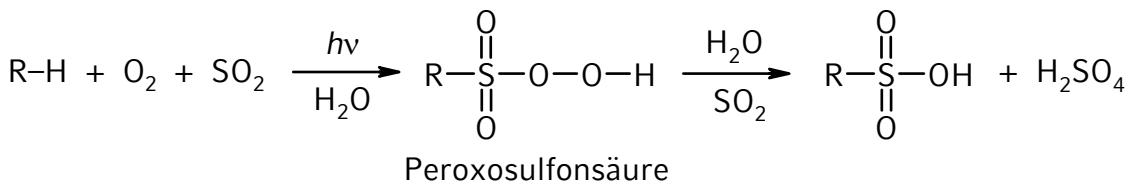


Wegen der geringen Br<sub>2</sub>-Konzentration ist die Reaktion des 2-Bromcyclohexyl-Radikals mit Br<sub>2</sub> langsam, sodass das 2-Bromcyclohexyl-Radikal wieder in die Reaktanten (Br· und Cyclohexen) zerfällt. Weitere Details finden Sie im Brückner.

- Sulfochlorierung

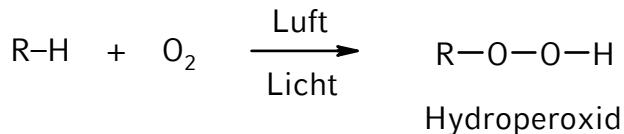


- Sulfoxidation

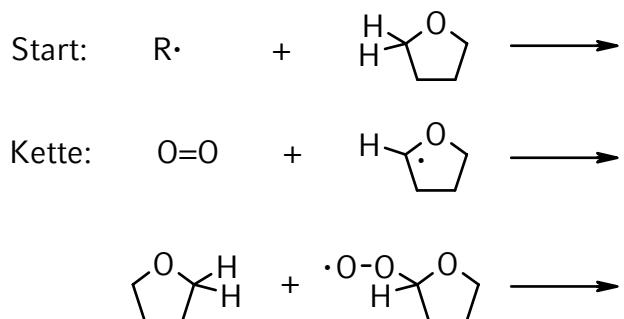


komplizierter Mechanismus über elektronisch angeregtes  $\text{SO}_2$

- Oxidation mit  $\text{O}_2$



Ein aus einer unbekannten Vorstufe entstehendes, strukturell nicht identifiziertes Radikal  $\text{R}\cdot$  greift eine C–H-Bindung mit geringer Bindungsdissoziationsenergie an.



$\text{R}-\text{O}-\text{O}\cdot$  ist wenig reaktiv, greift daher bevorzugt Wasserstoffe in Benzyl-, Allyl-, *tert.*C–H und  $\alpha$ -Position zum Sauerstoff an.

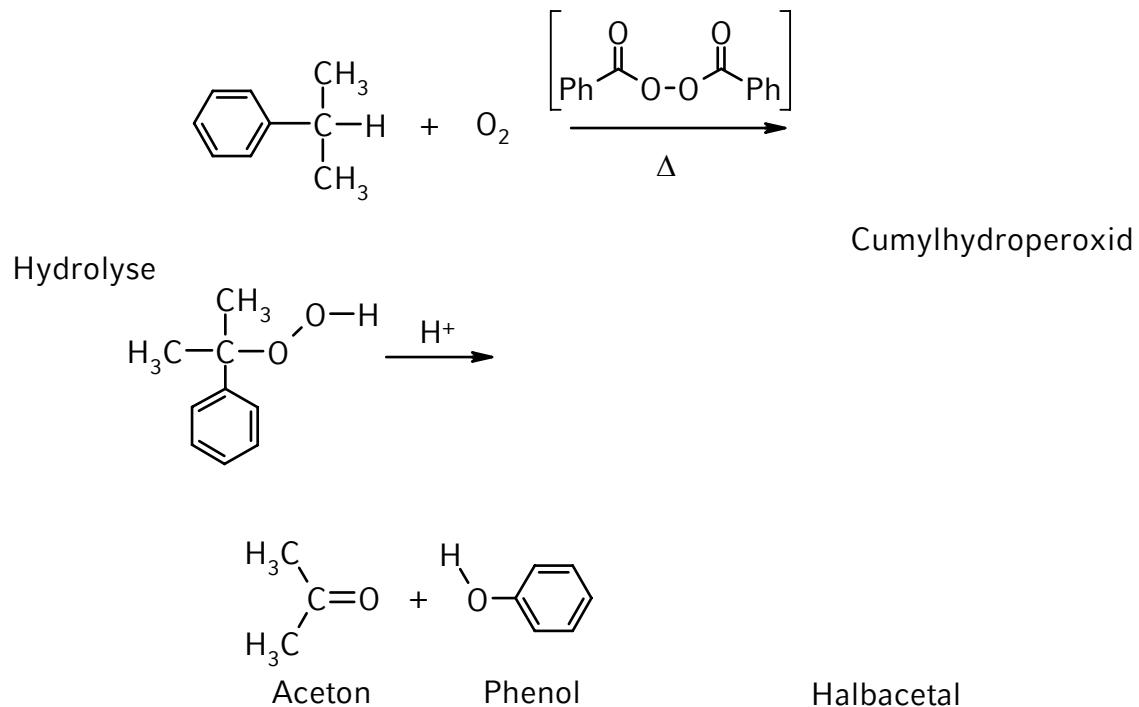
Bildung von Ether-Hydroperoxiden bei Diethylether, Diisopropylether, THF u. ä.

Ersatz:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$  (bildet keine Peroxide)

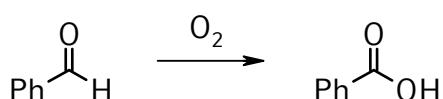
Peroxid-Nachweis: mit essigsaurer KI-Lösung bzw. Peroxid-Teststäbchen  
 Zerstörung mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Salzen

Peroxid-Bildung auch bei Cumol (= Isopropylbenzol), Dekalin, Tetralin.

Technischer Cumol-Prozess zur Phenol-Herstellung (Hock-Cumol-Verfahren):



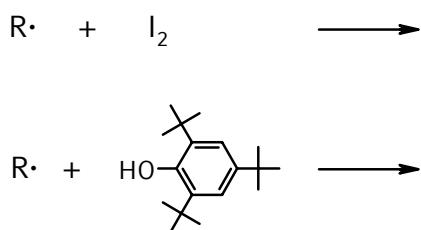
Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren, z. B. oxidiert Benzaldehyd bereits an der Luft zu Benzoesäure.



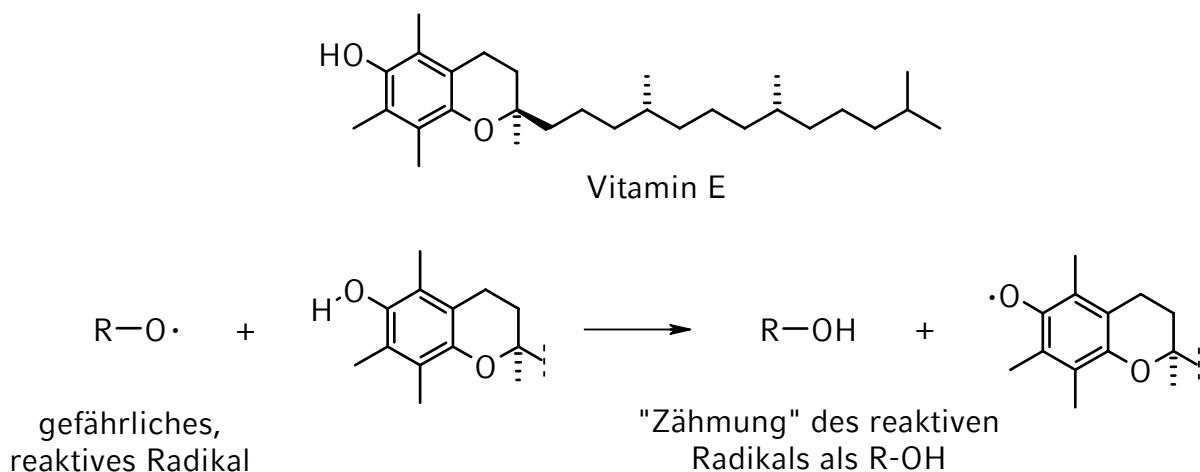
Ranzigwerden von Fetten

**Radikal-Additionen an Mehrfachbindungen** (s. eigenes Kapitel)

**Radikalfänger** (Radikal-Inhibitoren) reagieren mit reaktiven Radikalen unter Bildung stabilisierter Radikale, die nicht in der Lage sind, Ketten fortzusetzen.



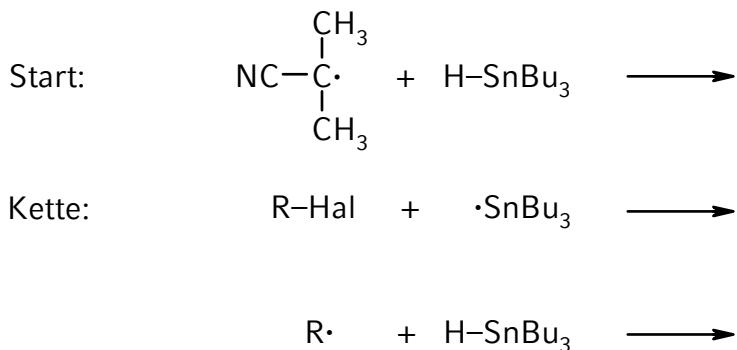
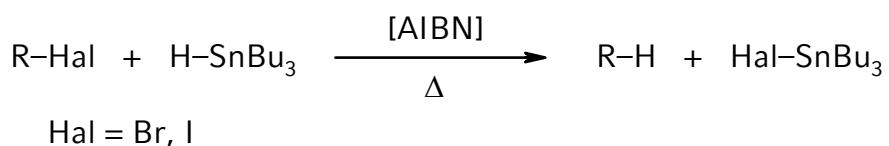
Wirkungsweise von Vitamin E:



Das  $\alpha$ -Tocopheroxoxyradikal ist aufgrund von Delokalisierung des ungepaarten Elektrons und Abschirmung des Radikalzentrums durch die Methylgruppen reaktionsträge. Durch Reaktion mit Vitamin C kann daraus Vitamin E ( $\alpha$ -Tocopherol) regeneriert werden.

### 1.3.5 Defunktionalisierung durch radikalische Substitutionsreaktionen

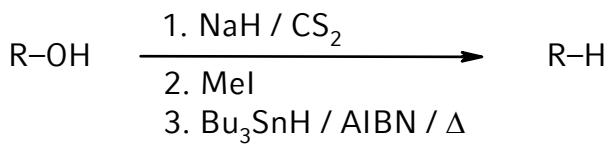
- Dehalogenierungen



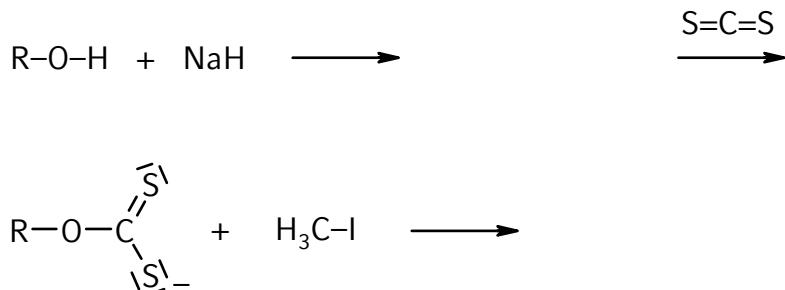
Die H-Sn-Bindung in Tributylzinnhydrid ist schwach und lässt sich leicht homolytisch spalten. Da Zinnverbindungen sehr toxisch sind, wird H-SnBu<sub>3</sub> gerne durch H-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ersetzt.

H-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wird auch katalytisch in Gegenwart von NaBH<sub>4</sub> eingesetzt.

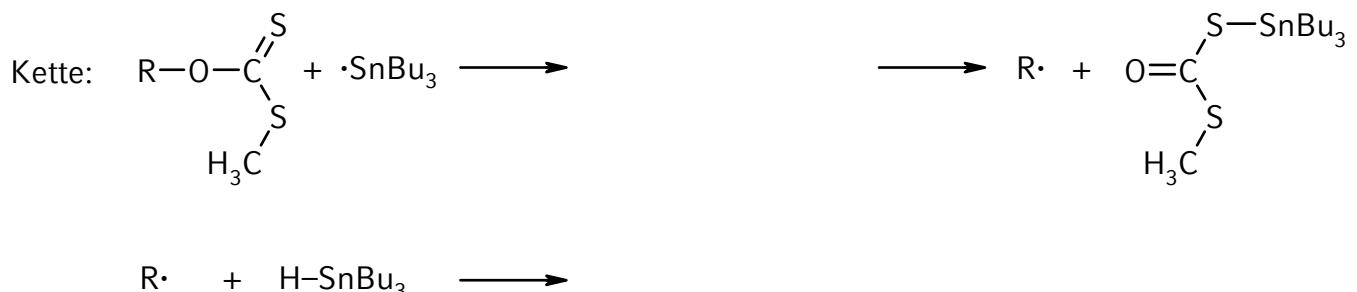
- Deoxygenierung nach Barton-McCombie



Schritte 1 & 2: Herstellung der Xanthogenate (Thiokohlensäure-ester)

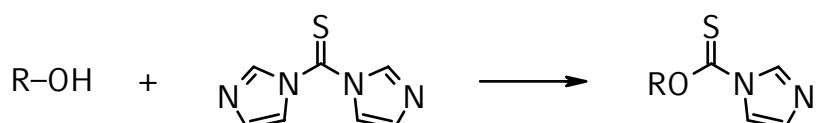


Mechanismus von Schritt 3: Erzeugung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$  wie oben



Bei Verwendung von  $\text{D-SnBu}_3$  kann auf diese Weise eine OH-Gruppe durch Deuterium ersetzt werden.

Eine Variante der Barton-McCombie-Deoxygenierung, die basische Bedingungen vermeidet (bei der Umsetzung mit  $\text{CS}_2$ ), verwendet Thiocarbonyl-diimidazol.



Weitere Reaktionen mit  $\text{H-SnBu}_3$  oder  $\text{H-Si(SiMe}_3)_3$  wie bei den Xanthogenaten.