

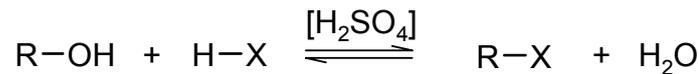
Vorlesung 17

Umwandlung von Alkoholen in Ester (Vollhardt, 3. Aufl. S. 343-347, 4. Aufl., S. 392-397)

Ester erhält man formal dadurch, dass in organischen oder anorganischen Säuren der saure Wasserstoff durch eine Alkylgruppe ersetzt wird. Formal lassen sich daher die in der letzten Vorlesung hergestellten Halogenalkane als Ester der Halogenwasserstoffsäuren betrachten.

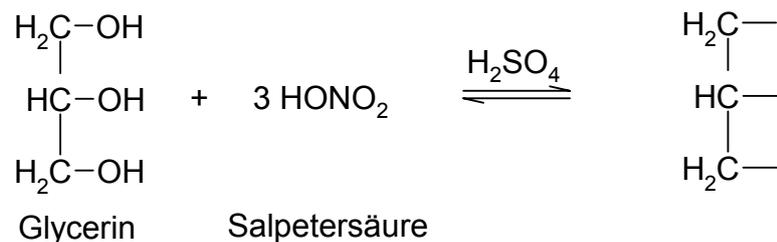
H-X (Säure)	\longrightarrow	R-X		(Ester)
H-Hal (Halogenwasserstoffsäure)	\longrightarrow	R-		(Halogenalkane, Alkylhalogenide)
$\text{H-O-S(=O)}_2\text{-OH}$ (Schwefelsäure)	\longrightarrow	R-		(Schwefelsäuremonoester, Alkylsulfate)
$\text{H-O-S(=O)}_2\text{-O-H}$ (Schwefelsäure)	\longrightarrow	R-	-R	(Schwefelsäurediester, Dialkylsulfate)
$\text{H-O-S(=O)}_2\text{-R'}$ (Sulfonsäure)	\longrightarrow	R-		(Sulfonsäureester, Alkylsulfonate)
$\text{H-O-P(=O)}_3\text{-OH}$ (Phosphorsäure)	\longrightarrow	R-		(Phosphorsäureester, Alkylphosphate)
H-O-N(=O)_2 (Salpetersäure)	\longrightarrow	R-		(Salpetersäureester, Alkylnitrate)
H-O-N=O (salpetrige Säure)	\longrightarrow	R-		(Salpetrige Säure-Ester, Alkylnitrite)
H-O-C(=O)-R' (Carbonsäure)	\longrightarrow	R-		(Carbonsäureester, Alkylcarboxylate)
H-O-B(OH)_3 (Borsäure)	\longrightarrow	R-	-R	(Borsäureester, Trialkylborate)
			R	

Das auf die Herstellung von Bromalkanen angewandte Syntheseprinzip



lässt sich auch auf die Herstellung anderer Ester anwenden, z. B. Schwefelsäureester, Salpetersäureester, Ester der salpetrigen Säure, Carbonsäureester, Borsäureester.

Salpetersäureester: Glycerintrinitrat (Trivialname: Nitroglycerin); Bekannter Sprengstoff



Nitroglycerin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die in kleinen Mengen gefahrlos abbrennt, bei Schlag, Stoß oder rascher Überhitzung aber heftig explodiert, wobei nur gasförmige Produkte entstehen. (CO , CO_2 , NO_2 , N_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$).

Versuch: Detonation von Nitroglycerin bei Schlag

Durch Aufsaugen des Nitroglycerins in Kieselgur gewinnt man das gegen Erschütterungen unempfindliche Dynamit (Alfred Nobel, 1886). Sicherheitssprengstoff, der durch Initialzündung zur Detonation gebracht wird.

Versuch: Herstellung und Abbrennen von Dynamit

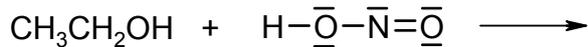
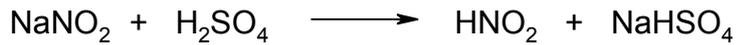
Sprengstoffe sind Verbindungen mit folgenden Eigenschaften:

1. Sie zersetzen sich mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit
2. Die Zersetzungsreaktion ist stark exotherm
3. Die Reaktionsprodukte sind gasförmig

Medizinische Anwendung bei Asthma und Angina pectoris: Gefäßerweiternde Wirkung

Ester der salpetrigen Säure

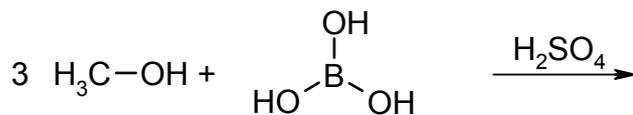
Versuch: Herstellung von Ethylnitrit aus Ethanol, Natriumnitrit und Schwefelsäure (Entstehung bei Raumtemperatur)



Ester der salpetrigen Säure sind gelb (der Chromophor $-\text{N}=\text{O}$ absorbiert blaues Licht). Sie wirken gefäßerweiternd.

Carbonsäureester werden im Detail später besprochen

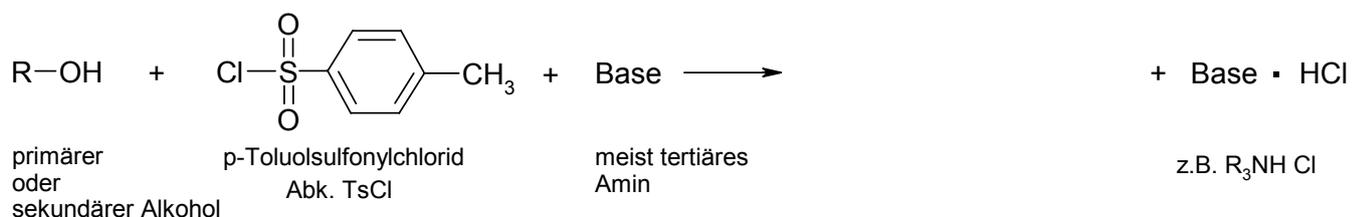
Borsäureester bilden sich leicht aus Alkohol und Borsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.



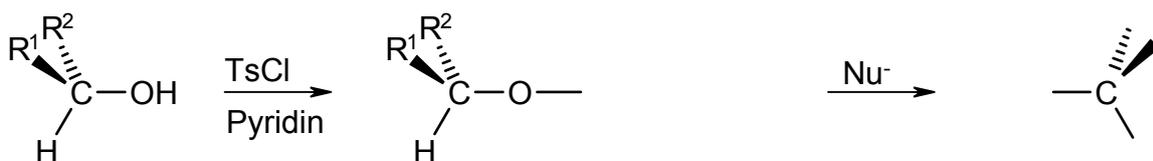
Versuch: Herstellung des mit grüner Flamme verbrennenden Borsäuretrimethylesters (Sdp. 68°C)

Phosphorsäureester haben im Organismus verschiedene Funktionen (detaillierte Besprechung später)

Alkylsulfonate (Sulfonsäureester) sind wichtige Derivate der Alkohole, da bei ihnen die schlechte Abgangsgruppe $-\text{OH}$ der Alkohole durch die gute Abgangsgruppe $-\text{OSO}_2\text{R}$ ersetzt ist.



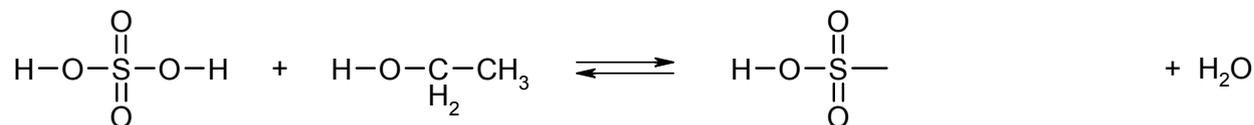
Im Gegensatz zu OH^- sind Sulfonatreste gute Abgangsgruppen und lassen sich in $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen ersetzen. Da bei der oben beschriebenen Herstellungsweise bei Verwendung eines chiralen Alkohols die Konfiguration erhalten bleibt, lässt sich auf dem Umweg über Alkylsulfonate die OH-Gruppe in Alkoholen unter Konfigurationsumkehr ersetzen.



Übung A17-1. Geben Sie ein Verfahren an, um aus cis-3-Methylcyclopentanol selektiv trans-1-Methoxy-3-methylcyclopentan herzustellen. Sind die eingesetzten Reagenzien sowie das Produkt chiral?

Schwefelsäureester

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Ethanol entsteht zuerst der Monoethylester der Schwefelsäure



Monoethylester der Schwefelsäure
(Trivialname: Ethylschwefelsäure)



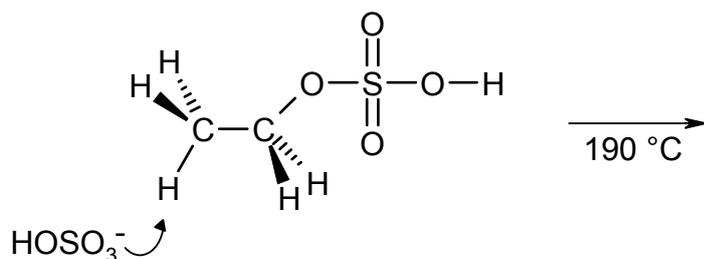
Diethylester der Schwefelsäure
(Diethylsulfat)

Erhitzt man den Monoethylester der Schwefelsäure in Vakuum, lässt sich das im Gleichgewicht vorliegende leichtflüchtige Diethylsulfat abdestillieren.

Schwefelsäuredimethylester (Dimethylsulfat) ist ein wichtiges technisches Methylierungsmittel. Sehr tückisches Gift, da es geruchlos ist und zunächst keine Wirkung zeigt. Beim Einatmen: Lungenödem (Verätzung der Atemorgane). Dimethylsulfat kann durch die Haut eindringen. Carcinogen.

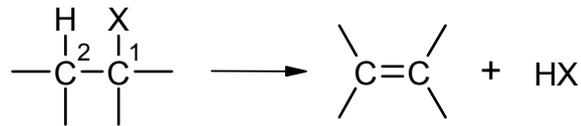
Übung A17-2. Formulieren Sie die Herstellung von Isopropylmethylether unter Verwendung von Dimethylsulfat.

Durch Erhitzen von Ethylschwefelsäure wurde 1795 von fünf holländischen Chemikern erstmals Ethylen erhalten (**Versuch**)

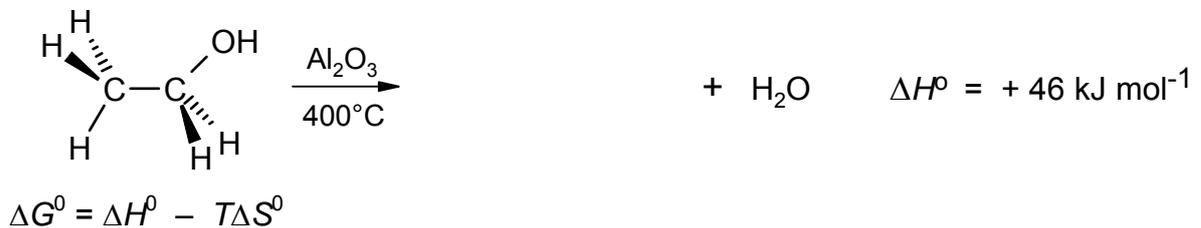


Eliminierungen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 259-268, 4. Aufl., S. 296-307; Hart, S. 232-237; Buddrus, S. 221-231)

Unter Eliminierung versteht man die Entfernung zweier Atome oder Atomgruppen aus einem Molekül. Die Abspaltung erfolgt meist von benachbarten C-Atomen unter Ausbildung einer Doppelbindung (1,2-Eliminierung oder β -Eliminierung)



Versuch: Katalytische Dehydratisierung von Ethanol am Al_2O_3 -Kontakt

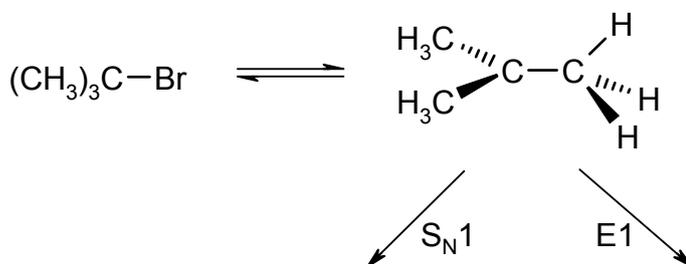


Wegen der positiven Entropie (Zunahme der Teilchenzahl: $1 \rightarrow 2$) wird ΔG° der endothermen Reaktion bei hohen Temperaturen negativ. Spaltungsreaktionen werden bei hohen Temperaturen begünstigt, deren Umkehr (Additionsreaktionen) bei tiefen Temperaturen.

Wie nucleophile Substitutionen laufen auch Eliminierungen nach zwei verschiedenen Mechanismen ab. Am wichtigsten sind die E1- und E2-Mechanismen.

Unimolekulare Eliminierungen (E1) verlaufen, wie $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktionen, über intermediäre Carbokationen. Die früher besprochenen Faktoren, die $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktionen begünstigen, begünstigen auch E1-Reaktionen.

Die Reaktion von *tert*-Butylbromid mit Methanol liefert 80% *tert*-Butylmethylether und 20% 2-Methyl-propen.

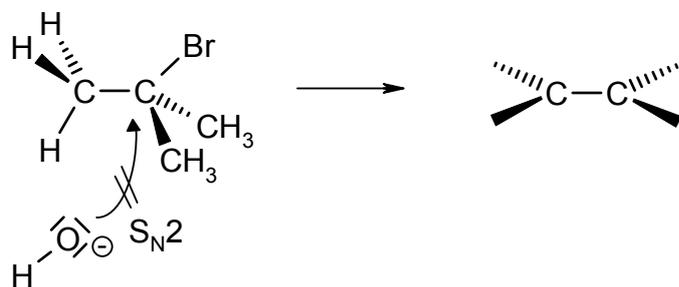


Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$v = - \frac{d [\text{tert-BuBr}]}{dt} =$$

Bei **bimolekularen Eliminierungen** (E2) werden CH-Bindung und CX-Bindung gleichzeitig gelöst (anti-Übergangszustand). Sie laufen unter ähnlichen Bedingungen wie S_N2-Reaktionen ab und werden gegenüber der S_N2-Reaktion durch Temperaturerhöhung begünstigt.

Video zur E2-Reaktion (Bimolekulare Eliminierung)

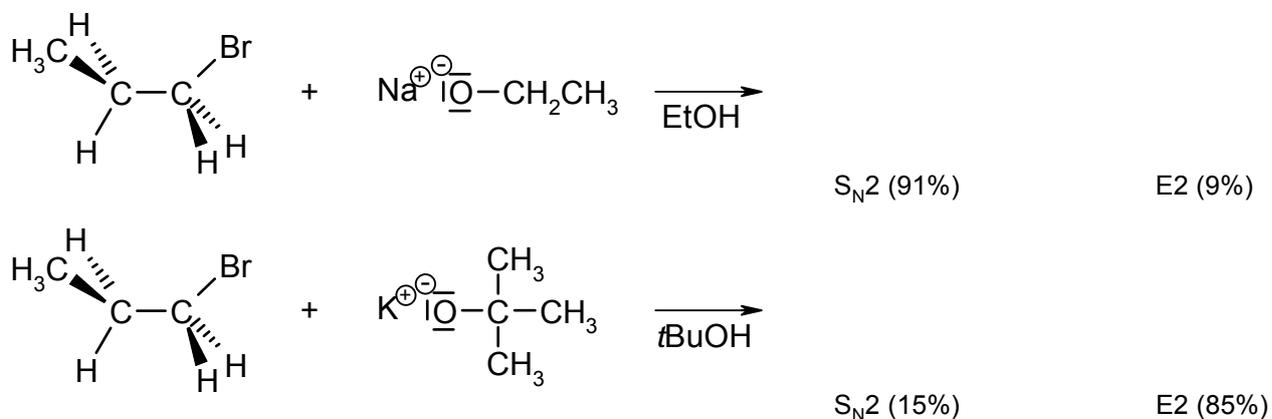


An einem tertiären Substrat ist der Rückseiten-Angriff nicht möglich. Daher kommt es bei der Umsetzung von *tert*-Alkylhalogeniden mit starken Nucleophilen (Basen) zur Eliminierung.

Wie S_N2-Reaktionen folgen E2-Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

$$v = - \frac{d [\text{tert-BuBr}]}{dt} =$$

Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Basen wird die E2-Reaktion gegenüber der S_N2-Reaktion begünstigt.



Übung A17-3. Welche Produkte erwarten Sie beim Erhitzen von Natriummethanolat mit Chlorcyclohexan bzw. 1-Chlor-1-methylcyclohexan?

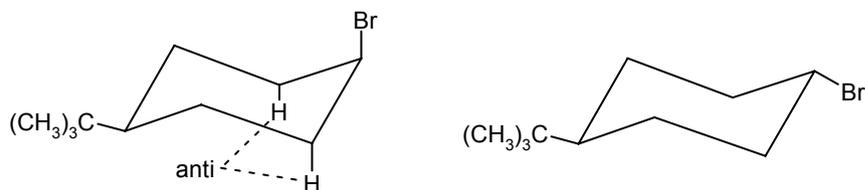
Übung B17-1. Vollhardt, 3. Aufl., S. 277, Nr. 14a, c, f, g, i; 4. Aufl., S. 318, Nr. 40a, c, f, g, i.

Übung B17-2. Die E2-Reaktion von *trans*-1-Brom-4-(1,1-dimethylethyl)cyclohexan und Natriummethoxid verläuft wesentlich langsamer als beim entsprechenden *cis*-Isomer. Erklären Sie dies!

Lösung B17-1:

- a) Methylcyclopentan
- c) racem. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- f) racem. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- g) Keine Reaktion außer reversiblen Protonentransfer
- i) (S) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$

Lösung zu B17-2.



In beiden Fällen bevorzugt die 1,1-Dimethylethyl-Gruppe die äquatoriale Stellung. Daher steht im *cis*-Isomer die Abgangsgruppe *anti* zu zwei Wasserstoffatomen. Im *trans*-Isomer nimmt Brom zwangsläufig eine äquatoriale Stellung ein ohne *anti*-ständige Wasserstoffatome. Damit Eliminierung stattfinden kann, muss das Molekül zunächst seine Konformation ändern, wofür ungefähr 23 kJ/mol aufgebracht werden müssen (Vollhardt, 3. Aufl., Tab. 4-3, S.138, 4. Aufl., S.159)