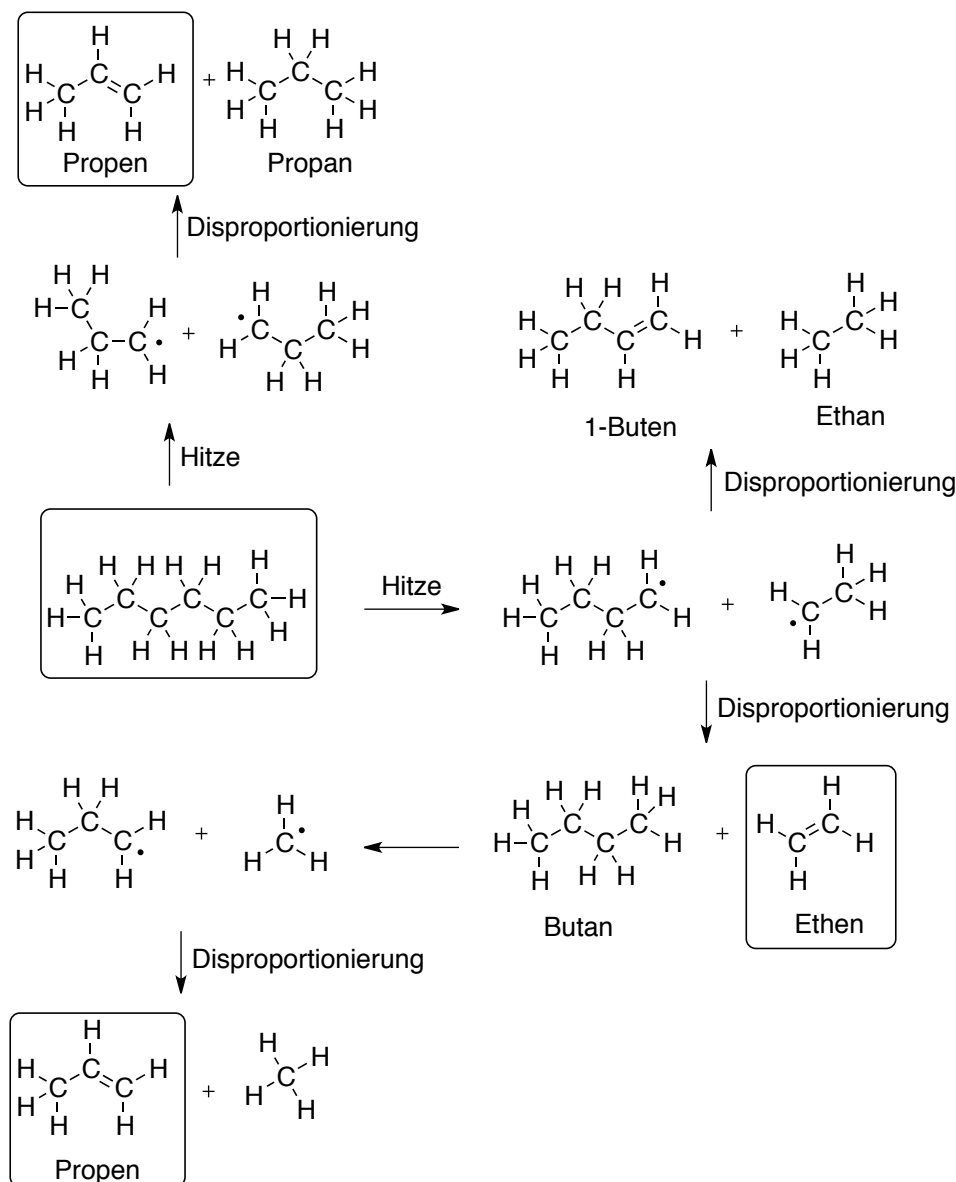


Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 4

Ü1: Beim Steamcracken wird eine komplexe Mischung von Kohlenwasserstoffen durch kurzzeitiges Erhitzen in Gegenwart von Wasserdampf in eine Mischung von leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen zerlegt. Zeigen sie für n-Hexan als Modell-Edukt, wie daraus im Laufe des Crack-Prozesses Ethen (CH_2CH_2) und Propen (CH_3CHCH_2) als Produkte entstehen können.

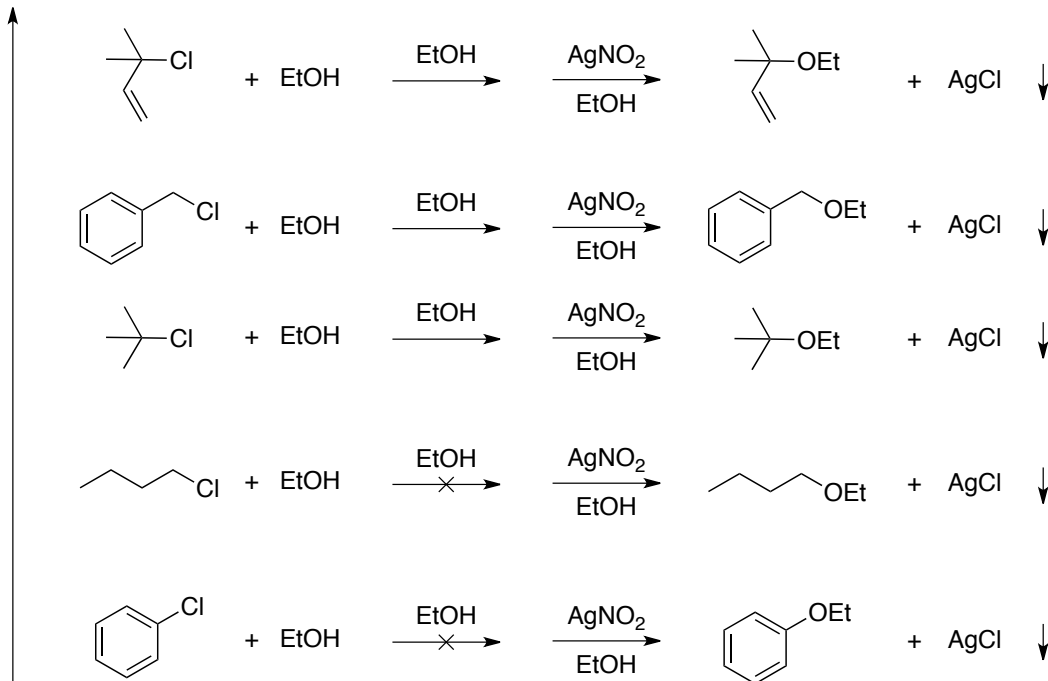


Take-Home-Message:

Die (homolytische) Spaltung von C-C und C-H Bindungen spielt beim Steamcracken eine entscheidende Rolle. Dabei entstehen in erster Linie Radikale. Die anschließende Disproportionierungs- und Rekombinationsvorgänge bestimmen dann die Produktverteilung. Druck, Temperatur und Reaktionsdauer haben großen Einfluss auf die Produktverteilung.

Ü2: (a) Ordnen Sie folgenden Umsetzungen nach der zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeit! (b) Geben Sie für die schnellste dieser Umsetzungen einen detaillierten Reaktionsmechanismus an!

Reaktionsgeschwindigkeit

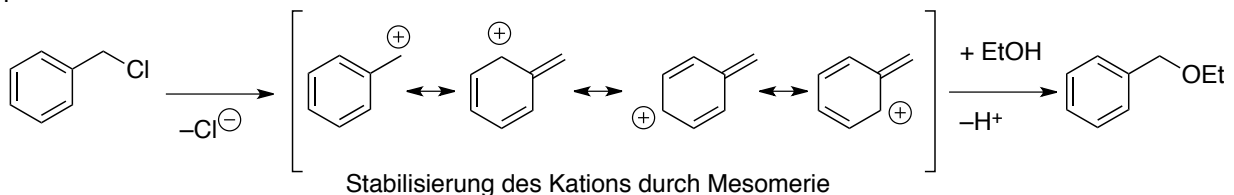


S_N1



Stabilisierung des Kations durch Mesomerie und Hyperkonjugation

S_N1



Stabilisierung des Kations durch Mesomerie

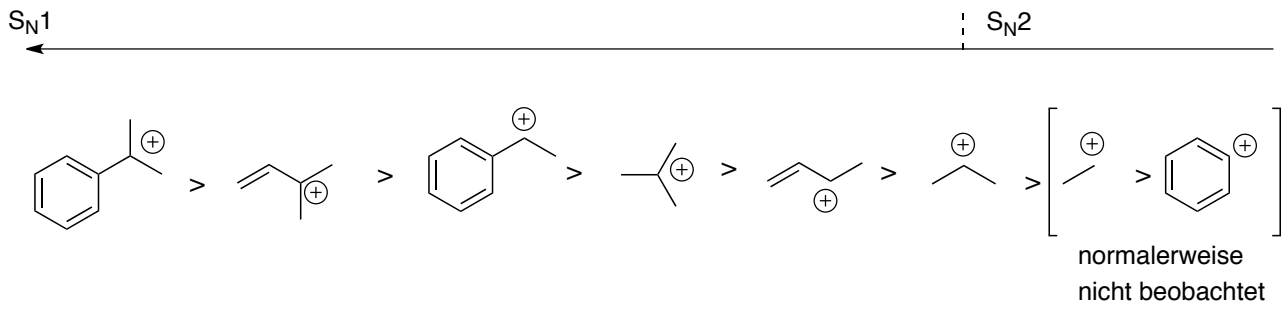
Take-Home-Message:

Was charakterisiert eine S_N1 Reaktion? Was sind die Unterschiede zwischen dem S_N1- und S_N2-Mechanismus?

Bei der S_N1-Reaktion handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion, bei der S_N2-Reaktion um eine bimolekulare Reaktion. Bei der S_N2 Reaktion findet man ein Zeitgesetz 2. Ordnung, d.h. die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Konzentration beider Reaktionspartner ab. Im Gegensatz dazu findet man bei der S_N1-Reaktion ein Zeitgesetz erster Ordnung und die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur von der Konzentration eines Reaktionspartners abhängig.

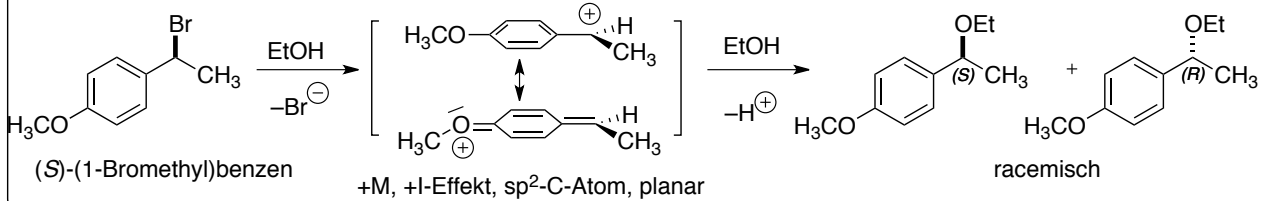
Die Stabilität des intermediär gebildeten Carbokations hängt vom Substitutionsmuster ab. Die Geschwindigkeit der S_N1 wird dadurch ebenso bestimmt. Zwei Einflüsse spielen eine entscheidende Rolle: Mesomerie und Hyperkonjugation.

Stabilität von Carbokationen:

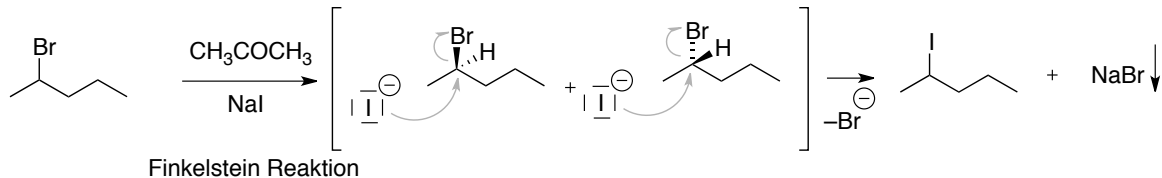


Ü3: Welche Produkte erwarten Sie bei folgenden Umsetzungen:

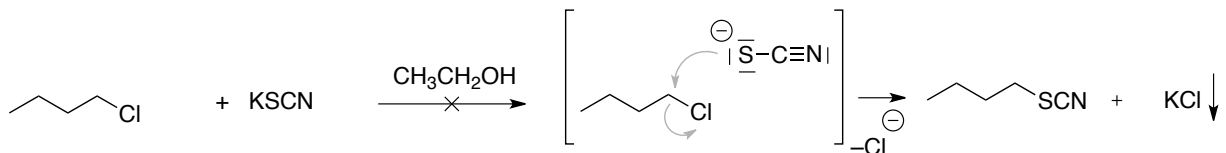
S_N1 : gute Abgangsgruppe, stabilisiertes Carbokation



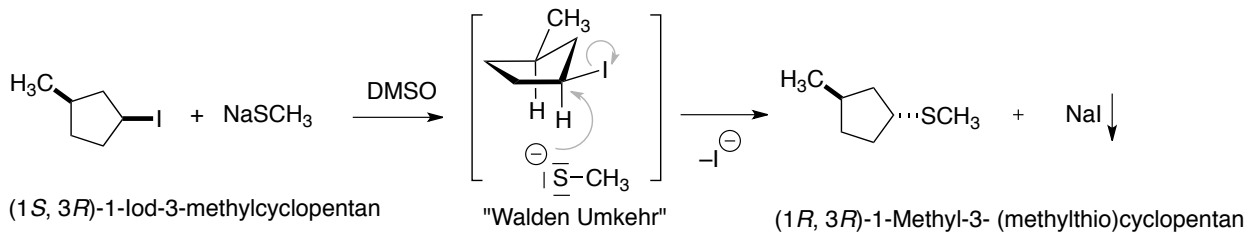
S_N2 (S_N1): gute Abgangsgruppe, gutes Nucleophil, weniger stabiles Carbokation



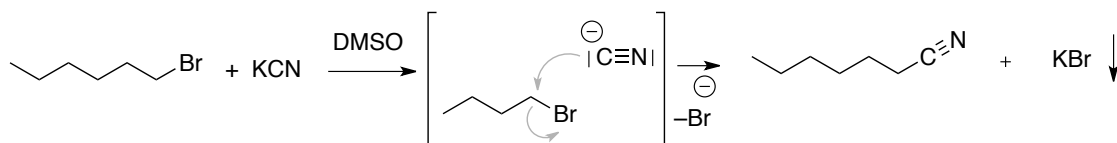
S_N2 : schlechte Abgangsgruppe, gutes Nucleophil, kein stabiles Carbokation



S_N2 : sehr gute Abgangsgruppe, sehr gutes Nucleophil, weniger stabiles Carbokation



S_N2 : gute Abgangsgruppe, sehr gutes Nucleophil, weniger stabiles Carbokation



Take-Home-Message:

Die Nucleophilie einer Verbindung hängt qualitativ von der Ladung, der Elektronegativität und der Polarisierbarkeit in einem protischen Lösungsmittel (z.B. H_2O oder Alkohole) ab.

[Anionen]: $r(OH^-) > r(H_2O)$, $r(NH_2^-) > r(NH_3)$

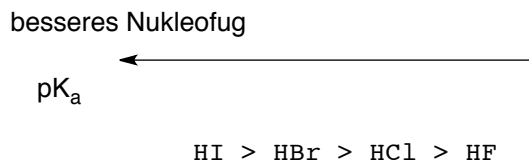
[Elektronegativität]: $r(NH_3) > r(H_2O)$; $r(NH_2^-) > r(OH^-) > r(F^-)$

[Polarisierbarkeit/Solvatisierung]: $r(I^-) > r(Br^-) > r(Cl^-) > r(F^-)$;

$r(RS^-) > r(RO^-)$

In der Finkelstein-Reaktion wird die schlechte Löslichkeit von NaCl und NaBr in Aceton ausgenutzt. Alternative polare Lösungsmittel sind: Dimethylsulfoxid (DMSO) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF).

Alkylchloride reagieren langsamer als Alkylbromide, da Chlorid eine schlechtere Abgangsgruppe (Nucleofug) darstellt. Die Tendenz von X als Abgangsgruppe zu fungieren korrespondiert mit der Säurestärke der Säure HX:



S_N2-Reaktionen an asymmetrischen Kohlenstoffatomen führen zur Inversion der Stereochemie („Walden-Umkehr“). Chirale Ausgangsverbindungen führen zu chiralen Produkten. Läuft die Reaktion über einen S_N1-Mechanismus ab, so führt das intermediär gebildete Carbokation (sp²-Hybridisierung) zur Racemisierung. Das planare Kohlenstoffatom kann von beiden Seiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit angegriffen werden.

Zusatz-Ü4: Die Verbrennungsanalyse von 911.3 mg einer Verbindung, die nur C und H enthält, ergibt 631.0 mg H₂O und 3081.0 mg CO₂. Welche Summenformel ist mit diesen Daten vereinbar? Um welche Verbindung könnte es sich hierbei handeln?

Elementaranalyse:

Wieviel Prozent H (C) befinden sich in H₂O (CO₂)?

Einwaage: 911.3 mg

Auswaage: H₂O: 631.0 mg, CO₂: 3081.0 mg

$$\text{H: } \frac{2 \times M(\text{H})}{\text{MG}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2 \times 1.08}{18.016} = 0.112$$

$$\text{C: } \frac{2 \times M(\text{C})}{\text{MG}(\text{CO}_2)} = \frac{1 \times 12.01}{44.01} = 0.273$$

Daraus folgt: In 631.0 mg H₂O befinden sich: 0.112 x 631.0 mg = 70.67 mg H

Daraus folgt: In 3081.0 mg CO₂ befinden sich: 0.273 x 3081.0 mg = 841.11 mg C

Der Gewichtsanteil der Einwaage beträgt somit für

$$\% \text{H} = \frac{70.67 \text{ mg}}{911.3 \text{ mg}} \times 100 = 0.0775 \times 100 = 7.75 \%$$

$$\% \text{C} = \frac{841.11 \text{ mg}}{911.3 \text{ mg}} \times 100 = 0.9230 \times 100 = 92.30 \%$$

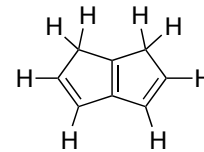
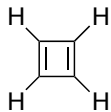
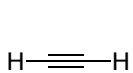
$$\% \text{O} = 100 \% - 7.75 \% - 92.30 \% = 0 \%$$

C_aH_bO_c

$$a : b : c = \frac{\% \text{C}}{12.01} : \frac{\% \text{H}}{1.008} : \frac{\% \text{O}}{16.0}$$

$$a : b : c = \frac{92.30}{12.01} : \frac{7.75}{1.008} : \frac{0}{16.0} = 7.70 : 7.70 : 0$$

$$\text{C}_{7.7}\text{H}_{7.7} = \text{C}_1\text{H}_1 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_4\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_8\text{H}_8, \dots$$

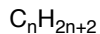


DBE: 2 (Ein Gas) Cyclobutadien (C₄H₄) DBE: 3 (nicht stabil) Benzen (C₆H₆) DBE: 4 Cyclooctatetraen (COT, C₈H₈) DBE: 5 1,6-Dihydropentalen (C₈H₈) DBE: 5

Die genaue Zuordnung der Summenformel könnte nun über die Bestimmung der Molekülmasse gemacht werden:
Stichwort Massenspektrometrie

Doppelbindungsequivalente (DBE):

Einfache Kohlenwasserstoffe ohne Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Ringe haben die allgemeine Summenformel:



Jede Doppelbindung und jeder Ring im Molekül verringern die Anzahl an H-Atomen um 2. Darauf basiert die Berechnung von Doppelbindungäquivalenten.

Für eine Summenformel: C_nH_x

$$\text{Acetylen (C}_2\text{H}_2\text{): DBE} = \frac{4 + 2 - 2}{2} = 2 \text{ DBE}$$

$$\text{DBE} = \frac{2n + 2 - x}{2}$$

$$\text{Benzen (C}_6\text{H}_6\text{): DBE} = \frac{12 + 2 - 6}{2} = 4 \text{ DBE}$$

Halogene (einwertig) werden formal durch H ersetzt, S, O (zweiwertig) haben keinen Einfluss auf die DBE
N (dreiwertig) wird durch CH ersetzt:

$$\text{DBE} = \frac{2n_{4\text{-wertig}} + n_{3\text{-wertig}} - n_{1\text{-wertig}} + 2}{2}$$



(C₅H₅N) = "C₆H₆" -> 4 DBE

Pyridin