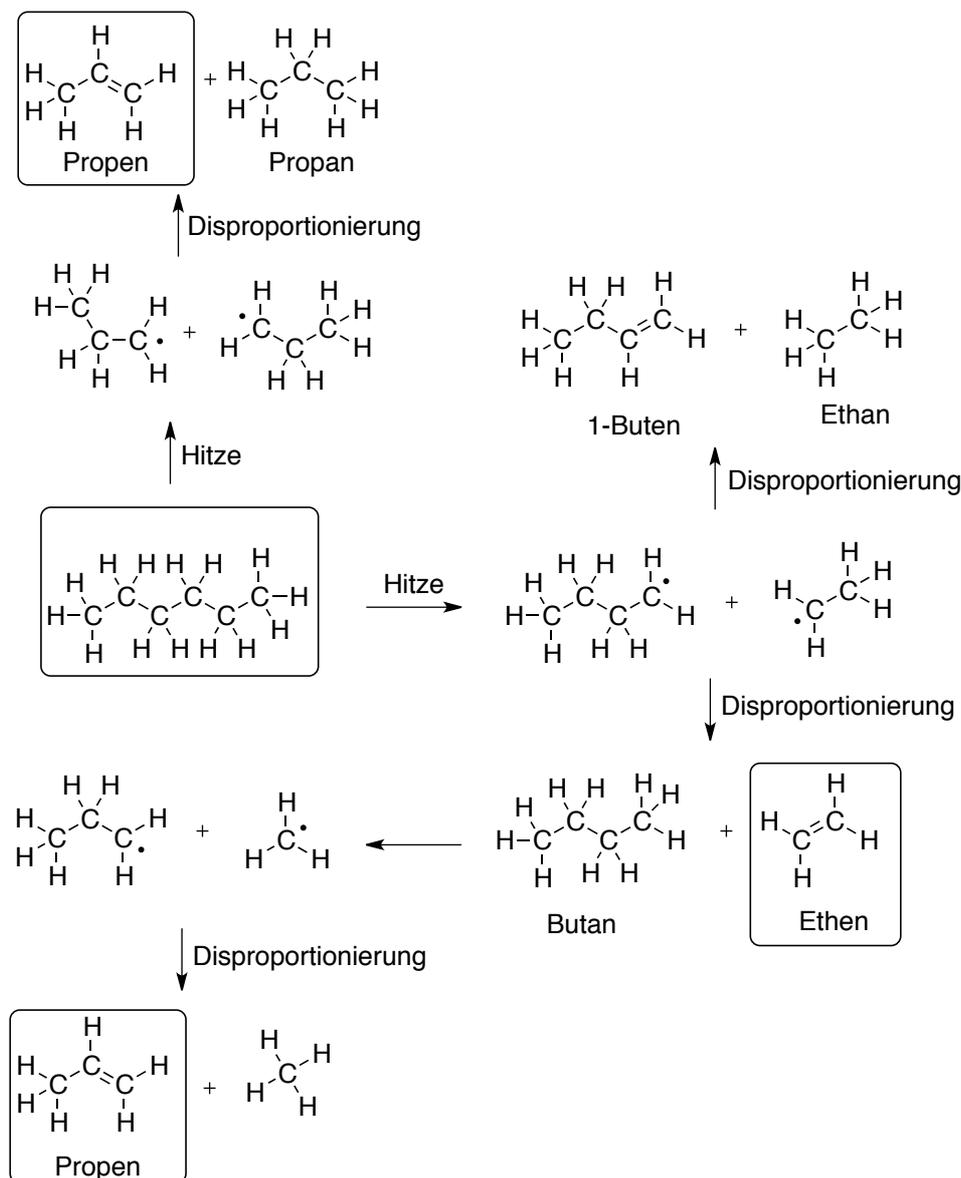


Vorlesung "Organische Chemie 1"

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.

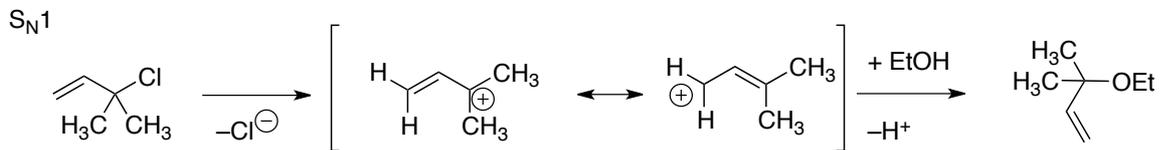
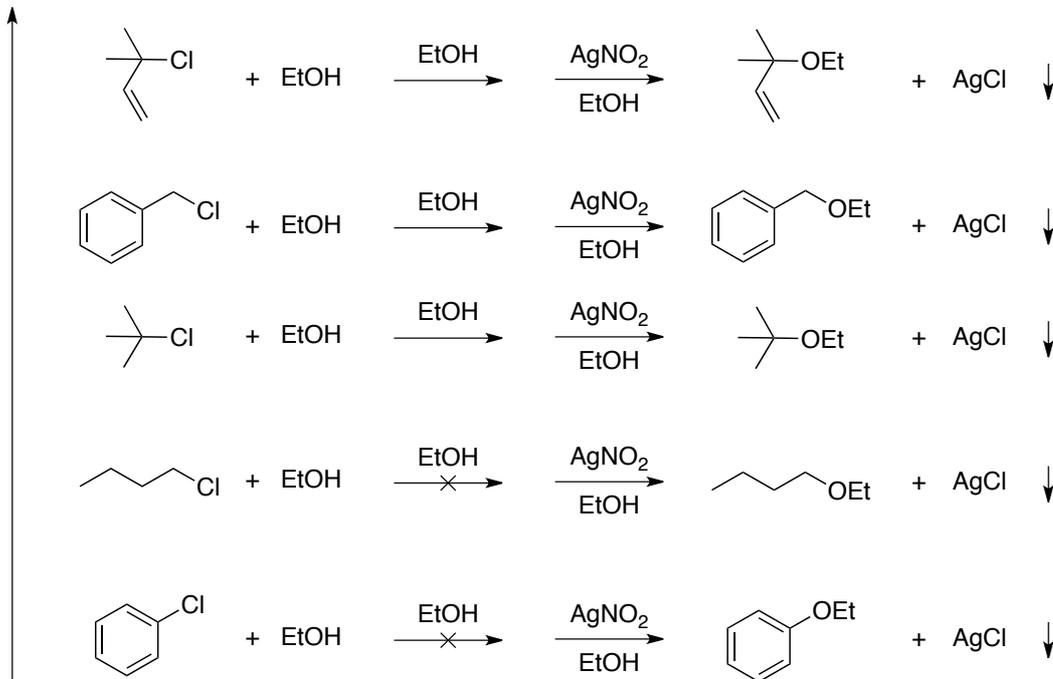


Take-Home-Message:

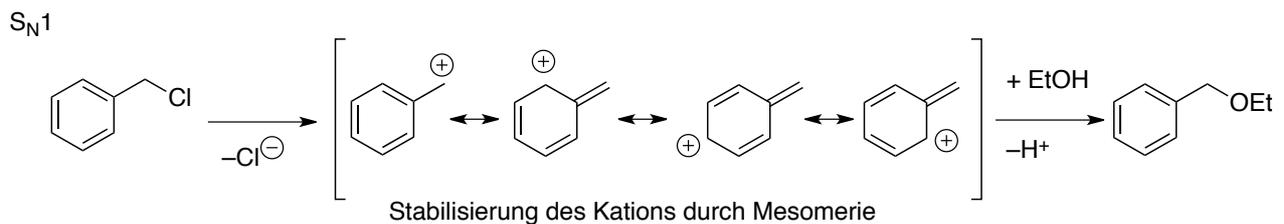
Die (homolytische) Spaltung von C-C und C-H Bindungen spielt beim Steamcracken eine entscheidende Rolle. Dabei entstehen in erster Linie Radikale. Die anschließende Disproportionierungs- und Rekombinationsvorgänge bestimmen dann die Produktverteilung. Druck, Temperatur und Reaktionsdauer haben großen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



Stabilisierung des Kations durch Mesomerie und Hyperkonjugation



Stabilisierung des Kations durch Mesomerie

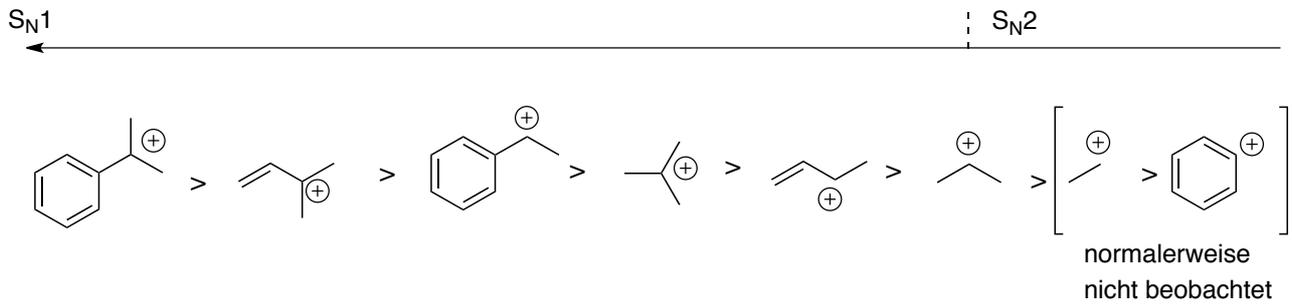
Take-Home-Message:

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.

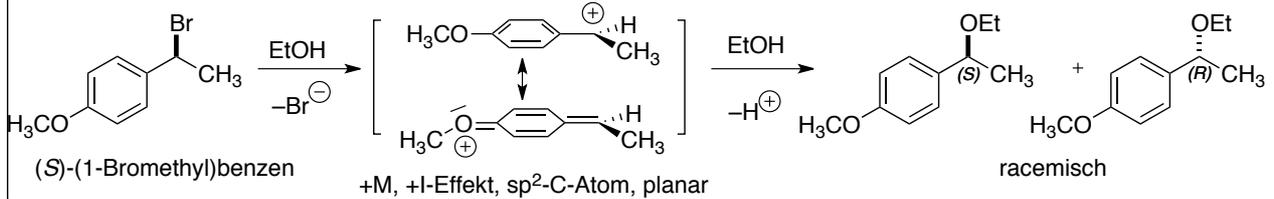
Die Stabilität des intermediär gebildeten Carbokations hängt vom Substitutionsmuster ab. Die Geschwindigkeit der S_N1 wird dadurch ebenso bestimmt. Zwei Einflüsse spielen eine entscheidende Rolle: Mesomerie und Hyperkonjugation.

Stabilität von Carbokationen:

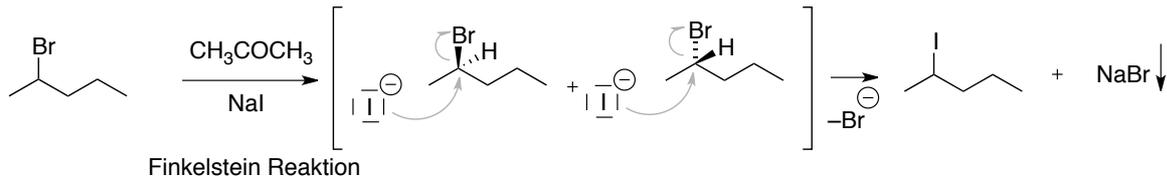


Ü3: Welche Produkte erwarten Sie bei folgenden Umsetzungen:

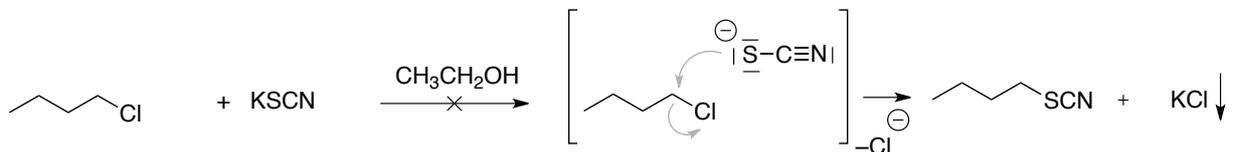
S_N1 : gute Abgangsgruppe, stabilisiertes Carbokation



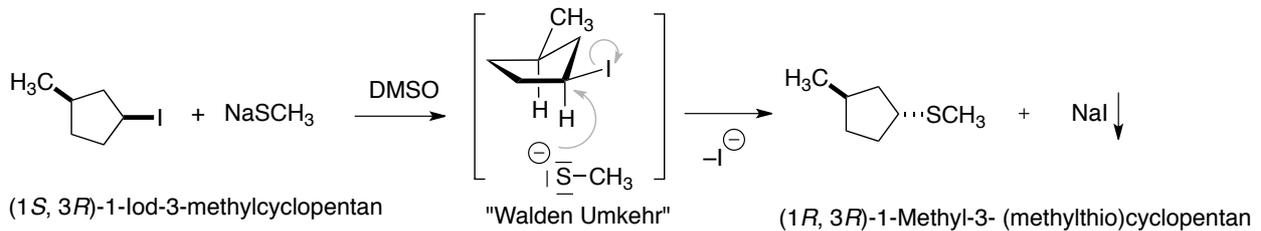
S_N2 (S_N1): gute Abgangsgruppe, gutes Nucleophil, weniger stabiles Carbokation



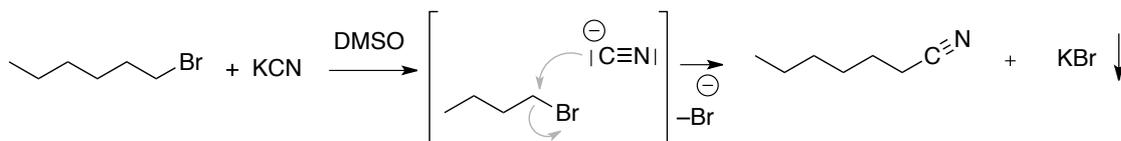
S_N2 : schlechte Abgangsgruppe, gutes Nucleophil, kein stabiles Carbokation



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

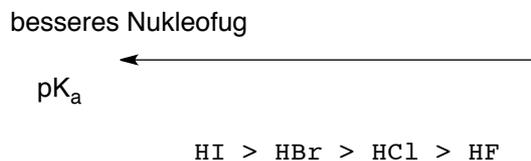
[Elektronegativität]: $r(NH_3) > r(H_2O)$; $r(NH_2^-) > r(OH^-) > r(F^-)$

[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

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

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

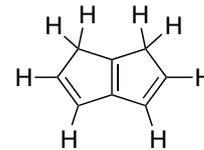
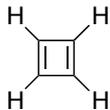
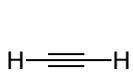
$$\% \text{O} = 100 \% - 7.75 \% - 92.30 \% = 0 \%$$

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

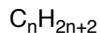
Cyclooctatetraen (COT, C₈H₈)
DBE: 5

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