

Abb. 89

Kautschuk lässt sich heutzutage auch auf chemischem Wege herstellen. Dieser synthetische Kautschuk ist dem natürlichen Kautschuk ähnlich. Der Hauptunterschied liegt jedoch darin, dass synthetischer Kautschuk aus einer recht komplexen Mischung von E/Z-Isomeren besteht, wohin gegen der natürliche Kautschuk ausschließlich aus dem Z-Isomer aufgebaut ist.

9. Eliminierungen

9.1. E1-Eliminierungen

Da Alkene nicht nur zur Herstellung von Polymeren wichtig sind, sondern mit ihnen auch eine Vielzahl von anderen Substanzklassen hergestellt werden kann (wie z.B. durch Anlagerungsreaktionen, die wir schon kennen gelernt haben), sind Reaktionen, mit denen Alkene hergestellt werden können, besonders wichtig.

Um von gesättigten Verbindungen (Halogenalkanen, Alkoholen etc.) zu Alkenen zu gelangen, müssen Teile aus dem Molekül entfernt werden – eine Eliminierungsreaktion findet statt.

Wir haben bereits eine Reaktion kennen gelernt, bei der (zunächst) ein Teil des Moleküls abgespalten wurde: Die S_N1 -Reaktion. Ein Beispiel für eine S_N1 -Reaktion ist die spontane Abspaltung von Chlorid aus *tert*-Butylchlorid in Ethanol. Es entsteht ein Carbokation, das in

diesem Fall durch den Einfluss der drei Methylgruppen besonders stabil ist. Dieses reagiert nun mit Ethanol und es bildet sich *tert*-Butyl-ethyl-ether mit 81% Ausbeute.

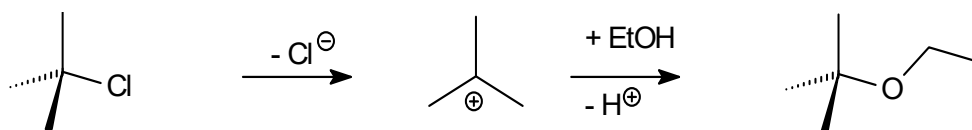


Abb. 90

Welches Produkt stellt die restlichen 19% dar? Das bei der Reaktion entstehende Carbokation ist zwar durch die drei Methylgruppen stabilisiert, aber es ist energetisch immer noch wesentlich ungünstiger als eine ungeladene Verbindung. Wenn dieser Zustand nicht durch die Anlagerung eines Nukleophils erreicht werden kann, wird eine positiv geladene Gruppe aus dem Molekül abgespalten, z.B. ein Proton (H^+). Bei dieser Eliminierungsreaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bei der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion, nur abhängig von der Konzentration des Eduktes (hier: *tert*-Butylchlorid), deshalb heißt sie E1-Reaktion.

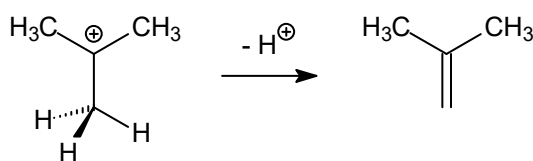


Abb. 91

$\text{S}_{\text{N}}1$ - und E1-Reaktionen kommen immer zusammen (**Konkurrenzreaktionen**) vor. Welcher Mechanismus bevorzugt wird, kann durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst werden: bei hoher Temperatur wird die Eliminierungsreaktion bevorzugt. Als zweites Beispiel wollen wir die Reaktion von 2-Brom-2-methylbutan in Ethanol bei 25 °C betrachten. Hier entsteht zu 63% das Produkt der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion (2-Ethoxy-2-methylbutan). Die restlichen 37% entfallen auf die E1-Reaktion. Hier gibt es allerdings zwei verschiedene Möglichkeiten, wo die Doppelbindung des entstehenden Alkens liegen kann. Die beiden möglichen Produkte unterscheiden sich durch die Anzahl der Alkylgruppen an der Doppelbindung.

Allgemein gilt: Je höher alkyliert eine Doppelbindung ist, desto energieärmer ist sie. Dies wird deutlich, wenn man die Hydrierungsenthalpien verschiedener Alkene betrachtet, d. h. die Energiemengen, die bei der Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung frei werden (deshalb das negative Vorzeichen). Bei der höher substituierten Doppelbindung wird weniger Energie bei der Reaktion zum Alkan frei, d. h. hier ist in der Doppelbindung weniger Energie „gespeichert“, die höher substituierte Doppelbindung ist also energieärmer als die niedriger substituierte.

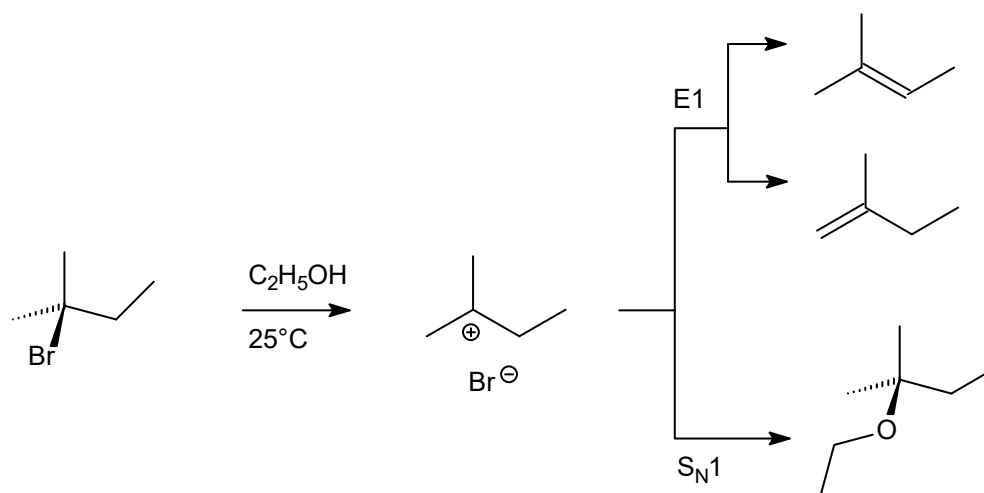


Abb. 92

Bei der E1-Reaktion bildet sich bevorzugt die energieärmere, höher substituierte Doppelbindung. Diese Gesetzmäßigkeit heißt nach ihrem Entdecker **Saytzev-Regel**.

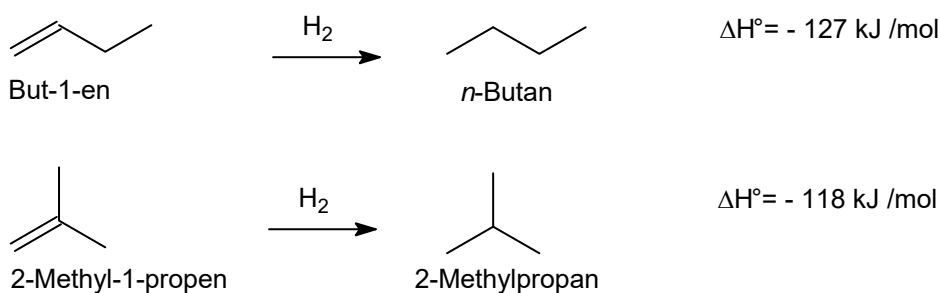


Abb. 93

Diese bevorzugte Bildung der höher substituierten Doppelbindung zeigt sich bei unserem zweiten Beispiel in dem Verhältnis der beiden Eliminierungsprodukte zueinander: das „Saytzev-Produkt“ 2-Methyl-2-buten hat einen Anteil von 82% an den Eliminierungsprodukten, während das Alken mit der niedriger substituierten Doppelbindung 18% des entstehenden Alkens ausmacht.

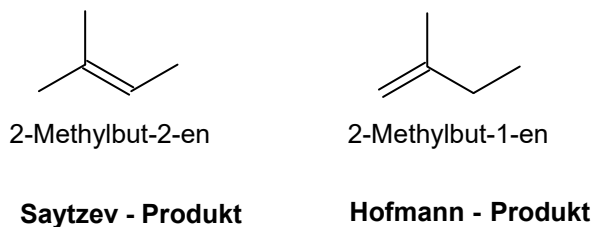


Abb. 94

9.2. E2-Eliminierung

Da primäre Halogenalkane nicht spontan Halogenid abspalten, muss zur Synthese von Alkenen aus diesen Verbindungen eine andere Methode angewendet werden: dazu wird das Halogenalkan mit einer sehr starken Base (z.B. einem Alkoholat-Ion, d. h. dem Anion eines Alkohols) umgesetzt.

Als Beispiel wollen wir die Reaktion von Bromethan mit dem Ethanolat-Ion (das leicht aus Ethanol durch Zugabe von Natrium gewonnen werden kann) betrachten:

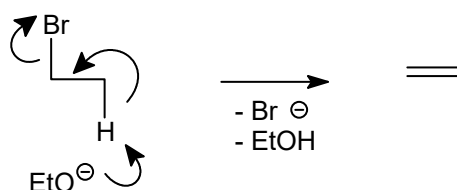


Abb. 95

Die Base greift dabei ein Proton des Bromethans an, das in β -Stellung (d. h. am Nachbar-C-Atom) zur Austrittsgruppe steht. Dadurch wird die C-H-Bindung geschwächt, und das Bindungselektronenpaar kann für die entstehende π -Bindung genutzt werden. Dabei löst sich die Austrittsgruppe (hier Br^-) vom Molekül. Da alle diese Vorgänge gleichzeitig ablaufen, wird, wie bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, von einer synchronen Reaktion gesprochen. Damit die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden gleichzeitig vom Molekül abgespaltenen Gruppen optimal sind, müssen diese eine bestimmte räumliche Anordnung zueinander haben: Die Abgangsgruppe steht dabei antiperiplanar zum Proton, das von der Base angegriffen wird.

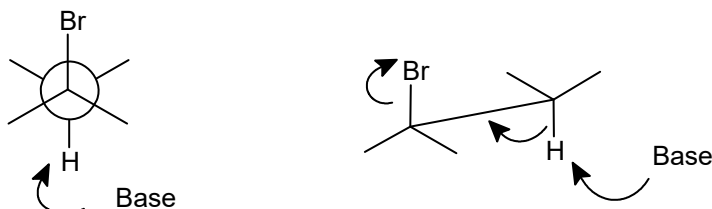


Abb. 96

Sind noch andere Substituenten im Molekül vorhanden, kann mit Hilfe dieser Konformation vorhergesagt werden, ob die entstehende Doppelbindung bevorzugt E- oder Z-Konfigurationen hat. Dies wollen wir anhand der Reaktion von 2-Brom-butan mit Ethanolat näher untersuchen: Hier hat die Austrittsgruppe Bromid zwei verschiedene Nachbar-C-Atome, von denen ein Proton abgespalten werden könnte.

Auch hier gilt die Saytzev-Regel, d.h. die höher substituierte Doppelbindung entsteht, die Base greift also bevorzugt ein Proton von C-Atom Nr. 3 an.

Wie sieht dann die Konformation des Übergangszustandes aus? Es gibt zwei verschiedene Konformationen, in denen das Proton und das Bromidion antiperiplanar zueinander angeordnet sind:

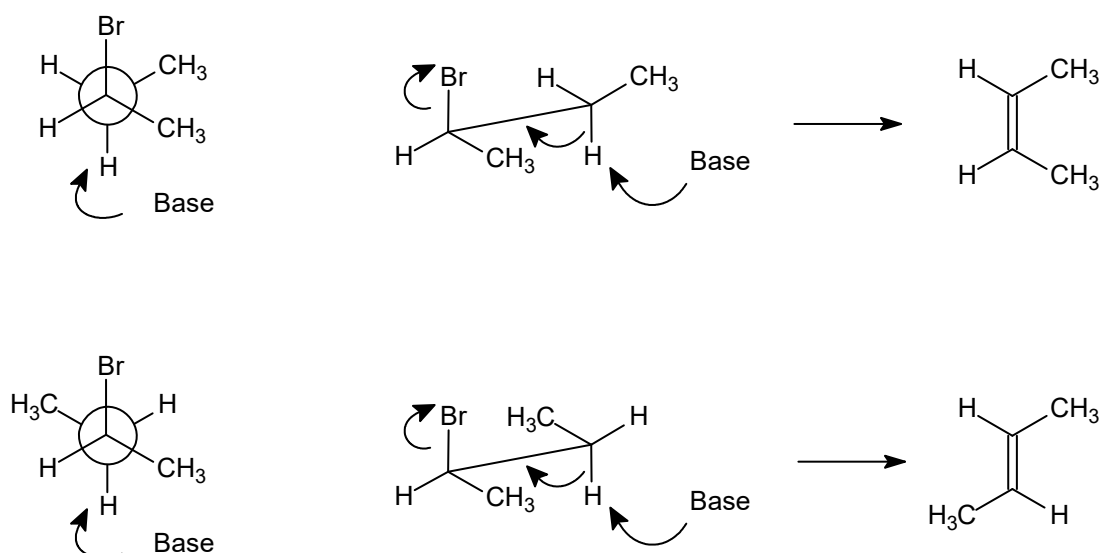


Abb. 97

Die Konformation, die zu einer E-Doppelbindung führt, ist günstiger, weil hier die beiden Methylgruppen weiter voneinander entfernt sind, die beiden Substituenten behindern sich so nicht gegenseitig. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den letzten beiden Beispielen abhängig von den Konzentrationen beider Edukte (Halogenalkan und Base), deshalb werden diese Eliminierungsreaktionen als E2-Reaktionen bezeichnet. Bei den beiden eben besprochenen Eliminierungsmechanismen (E1- und E2-Mechanismus) befinden sich die beiden Atomgruppen, die das Molekül verlassen, an benachbarten Atomen, deshalb heißen sie β - oder 1,2-Eliminierungen. (Dieser Name bezieht sich nur auf den Abstand der beiden Atomgruppen zueinander und hat nichts mit der Nummerierung der Kette für die Nomenklatur zu tun).

9.3. α - und δ -Eliminierungen

Zum Beispiel sind bei 1-Brom-2-buten Proton und Halogenatom durch eine Doppelbindung voneinander getrennt. Sie wirkt als „Elektronenpuffer“, d. h. sie gibt die elektronischen Wechselwirkungen weiter. Der Reaktionsmechanismus entspricht sonst im Prinzip dem einer E2-Reaktion. Auch bei anderen Reaktionen kann die Reaktivität durch die Doppelbindung „weitergegeben“ werden, man spricht vom **Vinylogie-Prinzip**.

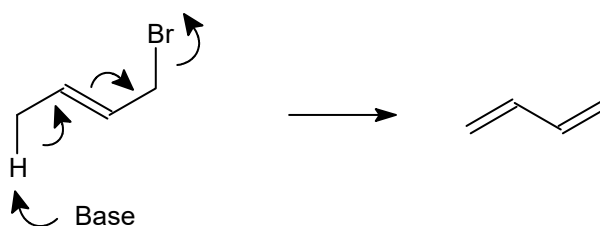


Abb. 98

Da sich die beiden Atomgruppen, die das Molekül verlassen, im Abstand von 4 C-Atomen befinden, heißt dieser Reaktionstyp **1,4-Eliminierung** oder **δ -Eliminierung**. Bei diesem Reaktionstyp kommt man zu 1,3-Dienen als Produkt. Wie der Name schon sagt, stehen bei der α -Eliminierung die beiden Atomgruppen, die aus dem Molekül entfernt werden, an ein und demselben C-Atom. Die entstehende Verbindung gehört zur Gruppe der Carbene (hier: Dichlorcarben, bzw Carben durch die Abspaltung von Stickstoff aus Diazomethan). Das Kohlenstoffatom hat hier nur ein Elektronensextett. Schon der Name Carben drückt aus, dass dieser Verbindungstyp ungesättigt ist. Diese Substanzen haben eine sehr kurze Lebensdauer (noch kürzer als Carbeniumionen), so dass sie nur schwer isoliert werden können. Sie können aber durch Verbindungen „abgefangen“ werden, die direkt bei ihrer Bildung anwesend sind. Zum Beispiel reagieren sie mit einfachen π -Systemen (Doppelbindung), wobei Dreiringe entstehen.

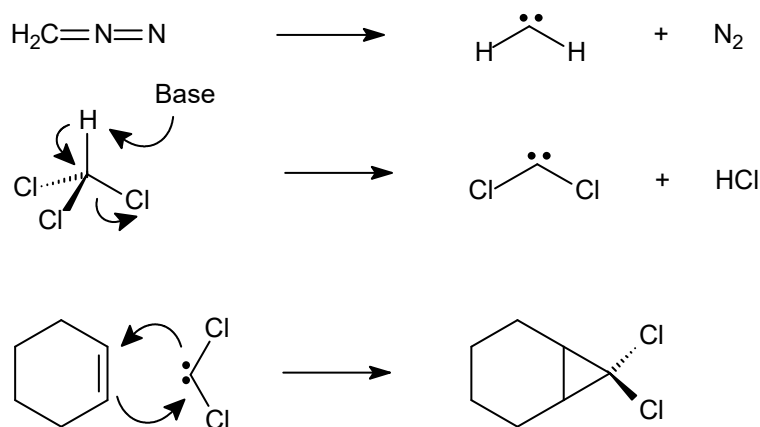


Abb. 99

Eine α -Eliminierung kann auch an einem Stickstoffatom stattfinden; die entstehende reaktive Verbindung heißt dann Nitren.

9.4. Eliminierung nach Hofmann

Dieser Eliminierungstyp findet an quartären Ammoniumsalzen statt. Bei diesen Verbindungen besitzt das Stickstoffatom vier Alkyl-Substituenten und trägt deshalb eine positive Ladung. Zusammen mit einem Anion (das hier allgemein als „ X^- “ bezeichnet wird) bildet sich ein Salz.

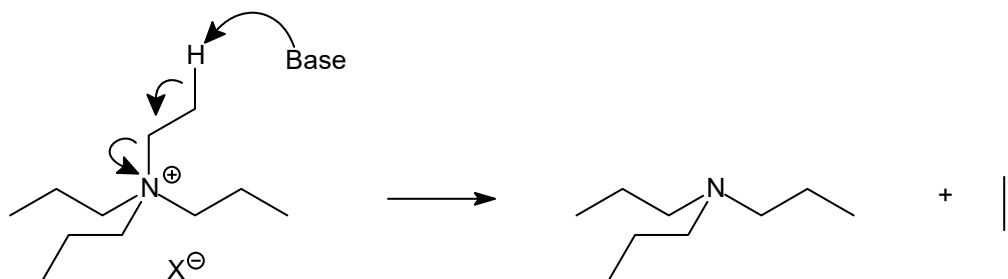


Abb. 100

Die Base (hier: Hydroxidion) hat zwei Möglichkeiten des Angriffs: an einem sekundären oder primären C-Atom. Entgegen der Saytzev-Regel entsteht die weniger substituierte Doppelbindung. Die C-Atome in Nachbarstellung zum N-Atom werden positiv polarisiert. Weil bei sekundären C-Atomen ein Teil dieser Ladung durch den induktiven Effekt der benachbarten Alkylgruppen ausgeglichen werden kann, trägt ein primäres C-Atom eine höhere positive Partialladung und wird deshalb bevorzugt von der Base angegriffen. Außerdem spielt es eine (untergeordnete) Rolle, dass das primäre C-Atom sterisch weniger abgeschirmt ist und daher von der Base leichter erreicht werden kann.

9.5. Synthese von 1,3-Cyclohexadien aus 1,2-Dibromcyclohexan

Durchführung der Reaktion:

1,2-Dibromcyclohexan wird mit der Base gemischt und auf 160 °C bis 179 °C gehalten. Als Base dient frisch destilliertes Chinolin. Es wird nicht Pyridin verwendet, da dieses bei 115 °C siedet und die Reaktion dann in einem Druckgefäß durchgeführt werden müsste, um die nötige Temperatur zu erreichen. Chinolin ist (wie Pyridin) durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom basisch.

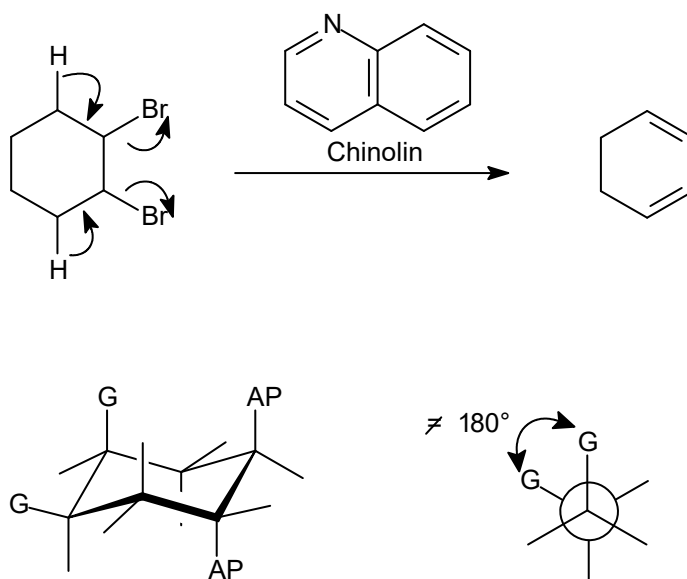


Abb. 101

Warum entsteht bei dieser Reaktion 1,3-Cyclohexadien und nicht 1-Bromcyclohexen? Um eine Antwort zu erhalten, muss die Anordnung der Substituenten zueinander beachtet werden, weil eine Eliminierung aus einer antiperiplanaren Anordnung heraus sehr stark bevorzugt wird. „Gauche“ bezeichnet dabei eine Anordnung, bei der die beiden Substituenten in der Newman-Projektion einen Winkel zueinander bilden, der ungleich 180° ist. Eine Eliminierung, die zum 1-Bromcyclohexen führt, müsste also aus einer gauche-Anordnung heraus erfolgen, deshalb entsteht 1,3-Cyclohexadien.

9.6. Prinzip der mikroskopischen Reversibilität

Dieses Prinzip besagt, dass die Rückreaktion nach denselben Prinzipien abläuft wie die Hinreaktion. Ein Beispiel für dieses Prinzip sind elektrophile Addition und β -Eliminierung, beide haben denselben Reaktionsmechanismus: Die elektrophile Addition führt zur antiperiplanaren Anordnung der beiden eintretenden Gruppen, während bei der Eliminierung genau aus dieser antiperiplanaren Anordnung abgespalten wird.

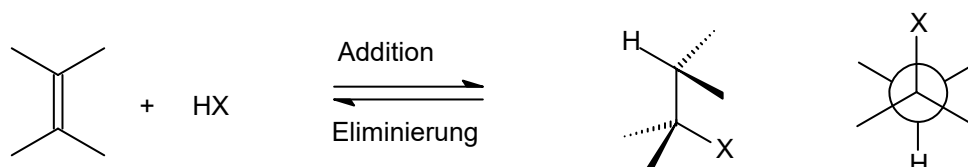


Abb. 102

9.7. Diels-Alder-Reaktion

Als Beispiel betrachten wir die Reaktion von Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid. Maleinsäureanhydrid hat diesen Namen, weil es aus einer internen Wasserabspaltung der Dicarbonsäure Maleinsäure entsteht.

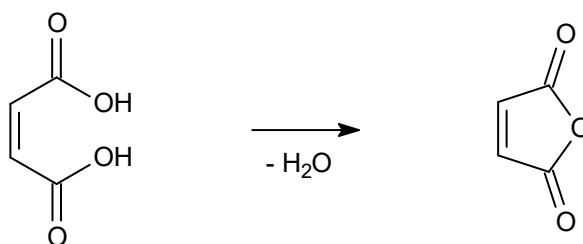


Abb. 103

Maleinsäureanhydrid und Cyclohexadien werden gemischt und erwärmt, das entstandene Produkt fällt aus dem Reaktionsgemisch aus.

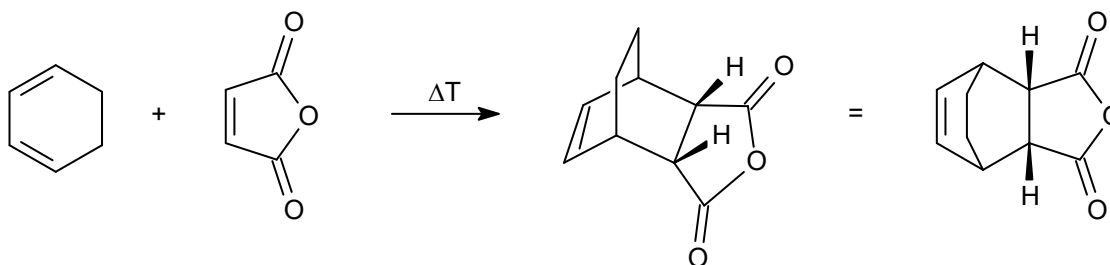


Abb. 104

Zunächst wollen wir die Reaktion vereinfachen und als Edukte Butadien und Ethen betrachten.

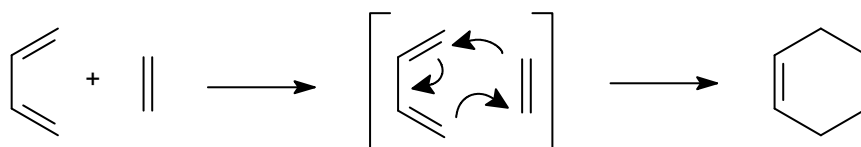


Abb. 105

Aus den drei π -Bindungen der Edukte entstehen zwei σ -Bindungen und eine (neue) π -Bindung. Es bleibt also keine der π -Bindungen an der Stelle, wo sie in den Edukten war. Da die Elektronen während der Reaktion „im Kreis fließen“, zählt man die Diels-Alder-Reaktion zu den elektrocyclischen Reaktionen. Daher spricht man auch von einer Cycloaddition. Als Produkt entsteht bei dieser Reaktion immer ein Sechsring. Auch diese Reaktion gehorcht dem Prinzip der *mikroskopischen Reversibilität*. Es ist nach demselben Mechanismus also auch eine Spaltung des Ringes möglich, diese Reaktion heißt Cycloeliminierung oder Cycloreversion. Wir wollen den Mechanismus der Cycloaddition nun auf zwei Beispiele anwenden:

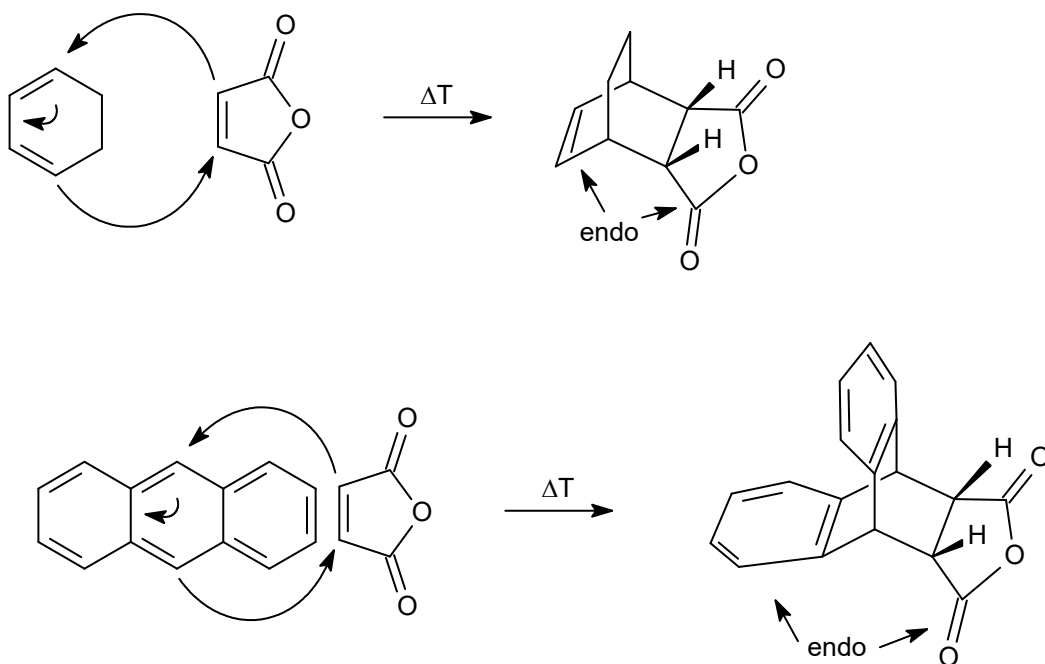


Abb. 106

Der Ring des Anhydrides steht im Produkt immer von der gesättigten Brücke weg („endo“). Die Reaktionen können durch einen Übergangszustand beschrieben werden, in dem eine Wechselwirkung zwischen den 4π -Elektronen mit dem 2π -Elektronensystem des Dipolarophils besteht. Da es sich nach den Regeln von Woodward und Hoffmann um einen thermisch erlaubten Prozess handelt, werden die Wechselwirkungen daher von den höchsten besetzten π -Orbitalen (HOMO) des Diens und den niedrigsten unbesetzten π^* -Orbitalen (LUMO) des Dienophils dominiert. Bei der Mehrheit der „All-Kohlenstoff“ Diels Alder Reaktionen tritt eine

Wechselwirkung zwischen einem nukleophilen Dien mit einem elektrophilen Dienophil auf. Die Reaktionen weisen eine hohe Stereoselektivität auf, die aus dem kinetisch bevorzugten *endo*-Übergangszustand gebildet werden. Geschwindigkeit und Selektivität der Additionen können oft durch Lewis-Säure-Katalysatoren, die mit dem Dienophil koordinieren, gesteigert werden. Viele dieser Eigenschaften können auch auf die Reaktionen von Dienen mit Heterodienophilen übertragen werden.

10. Benzol (Benzen) und seine Derivate (Aromaten)

10.1. Allgemeines

Diese Substanzklasse hat ihren Namen schon in der Anfangszeit der Chemie bekommen, weil viele der Stoffe, die zu ihr gezählt werden, aromatisch riechen. Beispiele sind Bittermandel- und Vanillearoma. Früher wurden nur alle Verbindungen in diese Klasse gerechnet, die sich strukturell vom Benzol ableiten ließen.

Nach der **Regel von Hückel** ist eine Verbindung aromatisch, wenn sie aus einem cyclischen System mit $(4n+2)$ π -Elektronen ($n = 0,1,2,3\dots$) besteht, also 2, 6, 10, 14 ... π -Elektronen besitzt.

10.2. Benzol (Benzen)

10.2.1. Struktur des Benzols

Versuch: Zu Benzol und Cyclohexan, zwei farblosen Flüssigkeiten, wird Iod (violette, schuppige Kristalle) gegeben. Die Lösung des Iods in Benzol ist kräftig rot/violett, die Lösung in Cyclohexan dagegen blass rosa. Um eine Erklärung für diesen Unterschied zu finden, müssen wir die Struktur des Benzols betrachten: Ähnlich wie bei Ethen, wo sich oberhalb und unterhalb der σ -Bindung der „Wolke der π -Elektronen“ aufhält, wird auch der flache Benzolring durch σ -Bindungen gebildet, über und unter dieser Ebene befindet sich das Aufenthaltsgebiet der π -Elektronen. Wie wir es schon vom Brom-Molekül kennen, lagert sich auch das Iod-Molekül an diesen Bereich hoher Elektronendichte an und wird dabei polarisiert. Dieser Charge-Transfer-Komplex hat eine andere Farbe als das freie Iod-Molekül und kann durch seine veränderten Absorptionseigenschaften spektroskopisch nachgewiesen werden. Benzol kann durch die beiden folgenden Strukturformeln beschrieben werden, sie heißen Kekulé-Formeln:

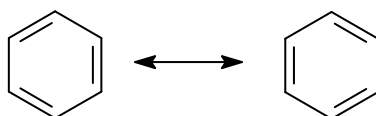


Abb. 107

Die beiden Kekulé-Formeln sind verschiedene Beschreibungen für einen Zustand, es sind Grenzstrukturen, man sagt auch Resonanzstrukturen oder mesomere Grenzstrukturen (zwischen