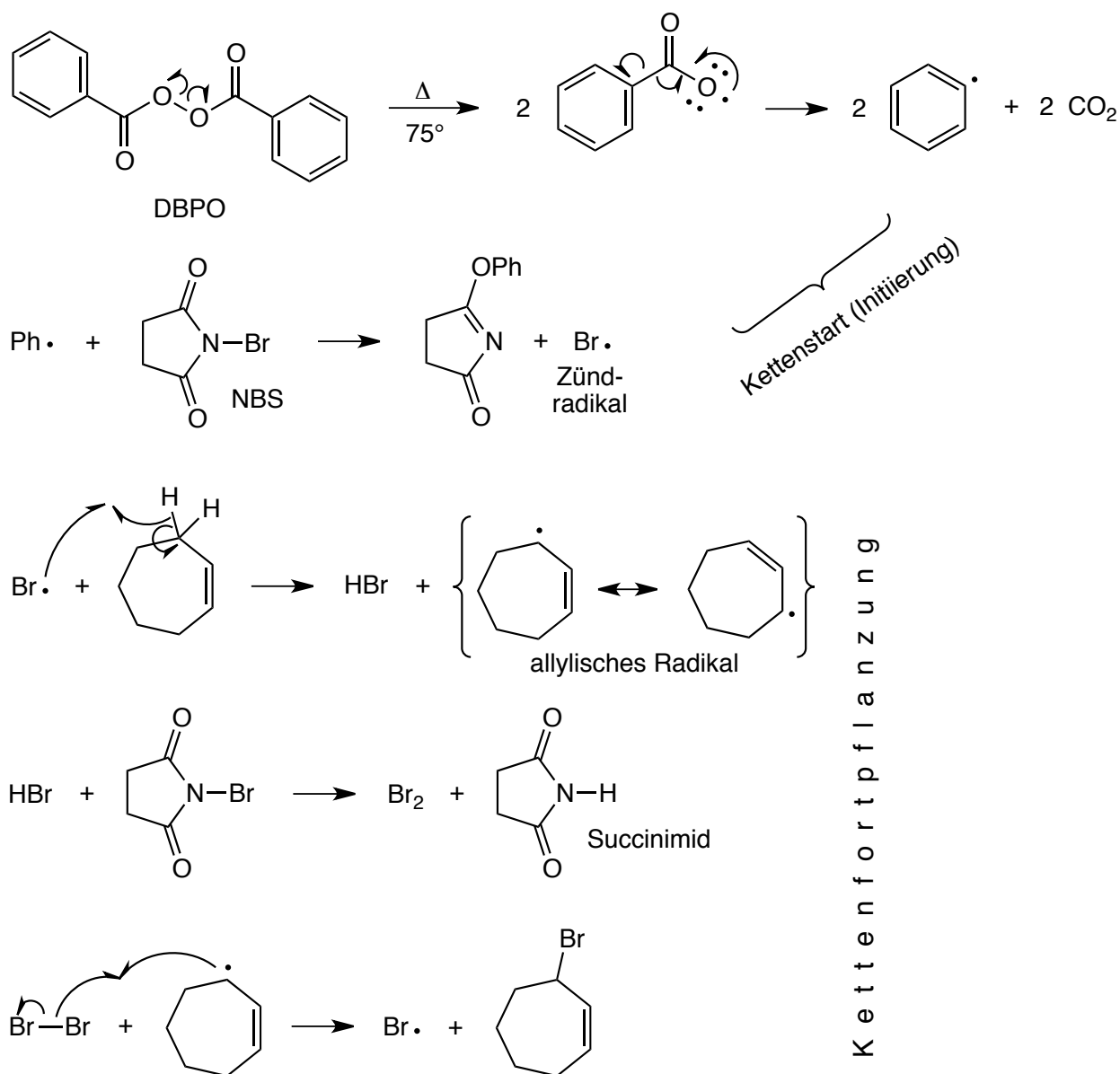


Übungen Organische Chemie II (3)

Lösungszettel

Aufgabe 3.1



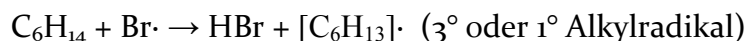
- a) Hauptprodukt der radikalischen Bromierung ist *rac*-3-Bromcyclohepten (s.o.). Es wird bevorzugt gebildet, weil dabei als Intermediat der Reaktion ein resonanzstabilisiertes allylisches Radikal auftritt (alle Alternativen sind ebenfalls sekundär, aber nicht resonanzstabilisiert).
- b) Das verwendete Reagenz heisst *N*-Bromsuccinimid (NBS, s. o.). Man benutzt es oft bei der Bromierung allylischer und benzyllischer Positionen. Es hat den Vorteil, dass die Konzentration von elementarem Brom in der Reaktionslösung stets sehr niedrig bleibt (gebildetes Br $_2$ wird sogleich wieder in der Radikalkettenreaktion verbraucht), wodurch Nebenreaktionen (etwa eine ionische Addition von Brom an die Doppelbindung, s. Skript, Kap. 5.1.4) praktisch völlig zurückgedrängt werden. Ausserdem ist NBS

leichter handhabbar als das flüssige, leichtflüchtige und stark ätzende elementare Brom.

- c) Der leichte thermische Zerfall von DBPO – genauer gesagt die homolytische Spaltung der Peroxybindung (O–O) – beruht auf deren kleiner Bindungsdissoziationsenthalpie ($mBE^{O-O} = 47 \text{ kcal/mol}$, s. OC-I-Skript, Tab. 1). Der Vergleich mit den Werten $mBE^{C-O} = 86 \text{ kcal/mol}$ und $mBE^{C-C} = 83 \text{ kcal/mol}$ macht deutlich, dass C–C- und C–O-Bindungen (\rightarrow Verb. 1) viel stärker sind und demzufolge erst bei viel höheren Temperaturen brechen. C–O-Bindungen sind darüber hinaus aufgrund ihrer Polarität viel weniger für eine Homolyse prädestiniert.
- d) Das Lösungsmittel sollte wie generell bei Radikalreaktionen apolar (evtl. schwach polar) sein, da die Reaktanten, Produkte und Intermediate (keine Ladung!) ebenfalls apolar bis schwach polar sind. Ausserdem muss das Lösungsmittel gegenüber den Reagenzien inert sein, darf also im vorliegenden Fall selbst nicht radikalisch halogeniert werden oder sich anderweitig an der Reaktion beteiligen (etwa durch Bildung von Radikalen, die unerwünschte Nebenreaktionen induzieren würden). LM der Wahl bei NBS-Bromierungen ist CCl_4 , das alle genannten Kriterien erfüllt. Während NBS darin löslich ist, kristallisiert das gebildete Succinimid aus und kann so leicht vom gelösten Produkt abgetrennt werden. Photohalogenierungen kann man ggf. auch in der Gasphase durchführen, weil ungeladene radikalische Intermediate im Gegensatz zu ionischen kaum von einer Stabilisierung durch Solvation profitieren.

Aufgabe 3.2

Das Verhältnis 2-Brom-2,3-dimethylbutan zu 1-Brom-2,3-dimethylbutan beträgt 92 : 8. Entscheidend für die Bildung des einen oder anderen Produkts (\rightarrow produktbestimmender Schritt) ist die Abstraktion eines H-Atoms von 2,3-Dimethylbutan unter Bildung des entsprechenden 3° bzw. 1° Radikals:



Da im Ausgangsmaterial 2 H-Atome (jeweils identisch) an einem 3° C-Atom sitzen, während 12 H-Atome (jeweils identisch) an einem 1° C-Atom sitzen, erhält man das Reaktivitätsverhältnis der beiden Zentren indem man das Produktverhältnis durch die statistische Häufigkeit des jeweils abstrahierten H-Atoms teilt: Reaktivitätsverhältnis 3° zu 1° = $92/2 : 12/12 \approx 69 : 1$. Man kann also sagen, dass im vorliegenden Beispiel das tertiäre Reaktionszentrum rund 69 Mal schneller reagiert als das primäre.

Der oben gezeigte Reaktionsschritt ($R-H + Br\cdot \rightarrow HBr + R\cdot$) ist bei derartigen Reaktionen generell auch geschwindigkeitsbestimmend, da er zum höchsten ÜZ im gesamten Reaktionsprofil führt (das Alkylradikal ist energetisch am höchsten angesiedelt, und die Aktivierungsenergie für seine Bildung ist i. d. R. grösser als die des anderen Kettenfortpflanzungsschritts $R\cdot + Br_2 \rightarrow R-Br + Br\cdot$). Im vorliegenden Fall ist also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch der produktbestimmende. Dies trifft aber nicht auf alle mehrstufigen Reaktionen zu. Im Lauf des Semesters werden wir Reaktionen kennen lernen, wo dies nicht der Fall ist.

Aufgabe 3.3

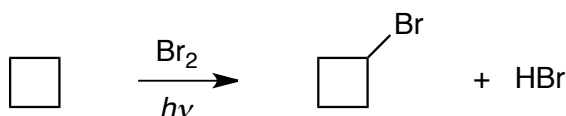
- a) Isomerenrein fallen die Verbindungen 1 und 6 an. In deren Vorläufer-KW sind alle H-Atome identisch, so dass der Ersatz eines beliebigen davon durch Halogen zum gleichen Monohalogenid führt. Fast rein fallen 4 und 5 an, da ihre über ein 3° (4) bzw. 2° (5) Radi-

kal verlaufende Bildung stark begünstigt ist gegenüber alternativen Produkten, bei denen weniger hoch substituierte intermediäre Radikale auftreten. Diese Selektivität ist umso ausgeprägter, als $\text{Br}\cdot$ ein nicht allzu reaktives Radikal ist (Reaktivitäts/Selektivitäts-Prinzip!). Bei der Bildung von **2** und **3** entstehen jeweils grössere Mengen an konstitutionsisomeren Halogeniden. Bromid **2** dürfte aber noch als Hauptprodukt entstehen, da es gegenüber dem anderen 2° Halogenid (3-Brompentan) statistisch bevorzugt ist. Chlorid **3** ist hingegen nur noch ein Nebenprodukt, da die Radikalbildung am 3° Zentrum (\rightarrow 2-Chlor-2-methylhexan) so stark begünstigt ist, dass sie gegenüber dem statistischen Faktor (1 : 2) überwiegt. Ausserdem gibt es im Molekül noch zwei weitere reaktive 2° Zentren.

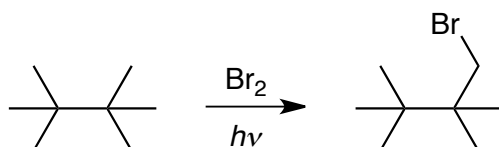
Beachten Sie, dass in allen Fällen die Bildung höher halogener Produkte (vor allem Dihalogenide) nicht ganz zu vermeiden ist, weil die Monohalogenide ähnlich reaktiv wie die Alkane gegenüber dem Angriff eines Halogenradikals im entspr. Schritt der Kettenreaktion sind.

b) Die Moleküle **2** und **3** sind chiral. Beide Verbindungen fallen racemisch an (Enantiomerenverhältnis 1 : 1), da der Angriff des achiralen Hal_2 -Moleküls auf das intermediäre trigonal planare Radikal im entscheidenden Schritt der Kettenreaktion von beiden Seiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt (bei den Vorläufer-Radikalen von **2** und **3** sind die Halbräume beiderseits des trigonal planaren Radikalzentrums enantiotop).

c) Die Bildung jeweils nur eines Monobromderivats $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ und $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ setzt voraus, dass alle [reaktiven] H-Atome in den Vorläufer-KW identisch sind. Die Summenformel C_4H_8 entspricht *einem* Doppelbindungsäquivalent (s. OC I). Neben dem hochsymmetrischen Cyclobutan kommt für diesen KW auch But-2-en in Frage, da die an den sp^2 -hybridisierten C-Atomen sitzenden H-Atome sehr viel weniger reaktiv sind als die anderen (Radikale mit einem ungepaarten e^- in einem sp^2 -Hybridorbital liegen energetisch viel höher als solche mit einem ungepaarten e^- in einem p-Orbital). Somit ist in letzterem Fall 1-Brombut-2-en das einzige Produkt-Isomer der radikalischen Bromierung. Bei der Bromierung in Lösung muss man allerdings mit der ionischen Addition von Br_2 an die Doppelbindung als Nebenreaktion rechnen (\rightarrow 2,3-Dibrombutan, s. Kap. „Elektrophile Addition“ dieser Vorlesung).



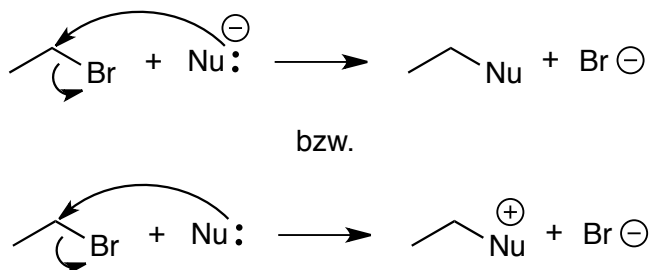
Im Fall von C_8H_{18} handelt es sich um einen KW ohne Doppelbindungsäquivalent. Das offenkettige Alkan muss also hochsymmetrisch sein, damit alle H-Atome identisch sind:



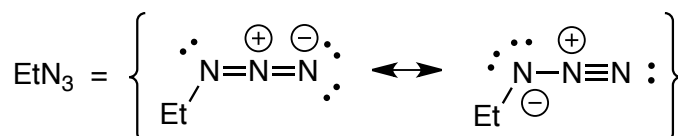
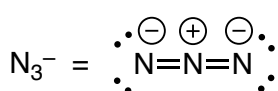
d) Ethan entsteht durch Rekombination zweier Methylradikale, die als Intermediate bei der radikalischen Chlorierung von Methan auftreten. Da deren Konzentration sehr gering ist (sie sind sehr reaktiv und reagieren laufend ab), treffen sie sehr selten aufeinander, und Ethan wird nur in Spuren bei der Reaktion gebildet. Es wurde aber tatsächlich nachgewiesen.

Aufgabe 3.4

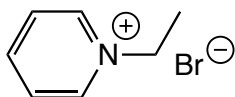
Auch ohne dass ein LM angegeben ist, kann man davon ausgehen, dass Ethylbromid (primäres Reaktionszentrum) mit den gegebenen Nukleophilen in einer S_N2 -Reaktion gemäss folgendem Schema reagiert:



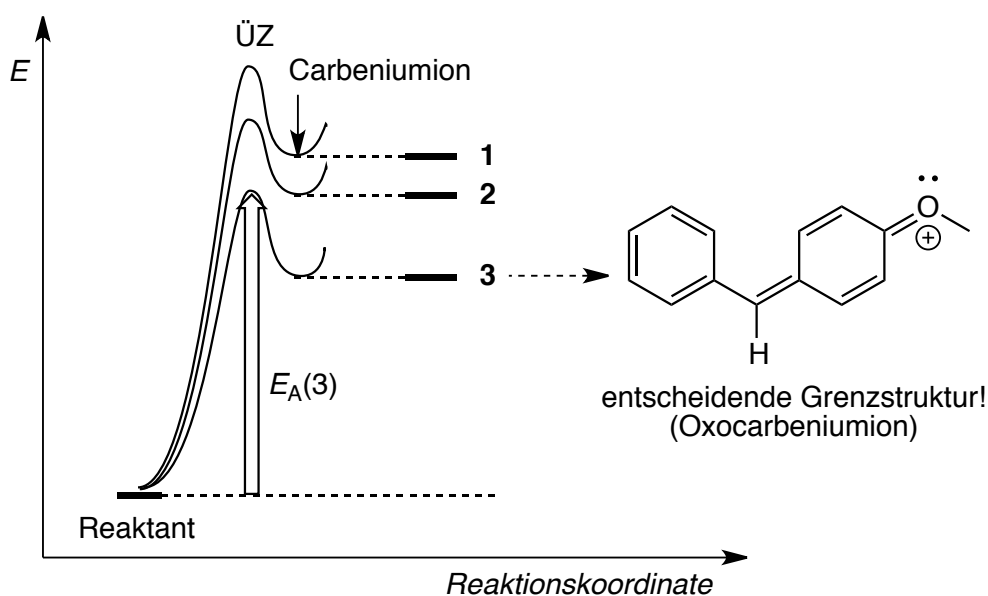
- 1) $\text{EtBr} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{EtOH} + \text{Br}^-$
- 2) $\text{EtBr} + \text{EtO}^- \longrightarrow \text{EtOEt} + \text{Br}^-$
- 3) $\text{EtBr} + \text{CN}^- \longrightarrow \text{EtCN} + \text{Br}^-$
- 4) $\text{EtBr} + \text{N}_3^- \longrightarrow \text{EtN}_3 + \text{Br}^-$



- 5) $\text{EtBr} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{EtNH}_3^+\text{Br}^-$ (Ammoniumsalz: Ethylammoniumbromid)
- 6) $\text{EtBr} + \text{Pyridin} \longrightarrow (\text{Pyridiniumsalz: Ethylpyridiniumbromid})$

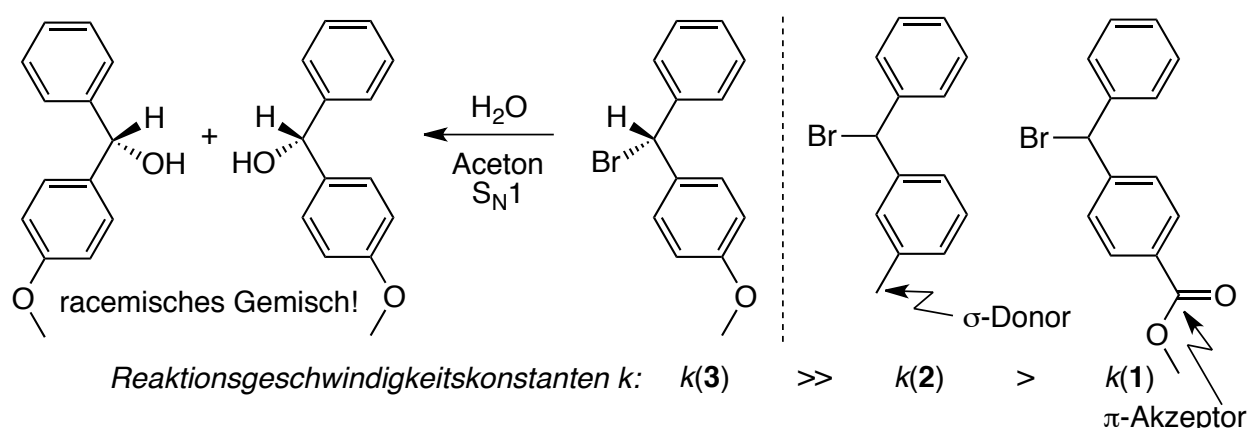


- 7) $\text{EtBr} + \text{PMe}_3 \longrightarrow \text{Me}_3\text{EtP}^+\text{Br}^-$ (Phosphoniumsalz: Ethyltrimethylphosphoniumbromid)
- 8) $\text{EtBr} + \text{SEt}_2 \longrightarrow \text{Et}_3\text{S}^+\text{Br}^-$ (Sulfoniumsalz: Triethylsulfoniumbromid)

Aufgabe 3.5

a) Bei S_N1 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (GBS \Leftrightarrow energetisch höchster ÜZ im Reaktionsprofil) die Abspaltung der Abgangsgruppe unter Ausbildung eines Carbeniumions. Laut *Hammond*-Postulat führen Substituenten, die zur Stabilisierung des Carbeniumions beitragen, zu einer Erniedrigung des davorliegenden ÜZ und somit der Aktivierungsenergie E_A (bzw. ΔG^\ddagger) des GBS, d. h. die entspr. Reaktion läuft in ihrer Gegenwart schneller ab (grössere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k).

Besonders effizient wird das Carbeniumion durch die *para*-Methoxygruppe (π -Donor) von **3** stabilisiert (Resonanzstabilisierung), in geringerem Mass durch den σ -Donor (Methylgruppe) in *meta*-Stellung bei Verb. **2**, während der π -Akzeptor (Ester-Funktion) in *para*-Stellung bei Verbindung **1** es destabilisiert. Dementsprechend nehmen die S_N1 -Reaktionsgeschwindigkeiten in dieser Reihenfolge ab.



b) Da das von **3** abgeleitete intermediäre Carbeniumion im Gegensatz zum Ausgangsmaterial achiral ist (Carbenium-Zentrum obligat sp^2 -hybridisiert \rightarrow trigonal planare Bindungsgeometrie), und es vom achiralen Nukleophil H_2O von beiden enantiotopen Seiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit angegriffen wird, fällt der Produkt-Alkohol als racemisches Gemisch an.

Hinweise & Kommentare:

Substituenteneffekte (Referenz-Substituent = H)

e^--Mangel-Situation, z. B. R_3C^+	e^--Überschuss-Situation, z. B. R_3C^-
<ul style="list-style-type: none"> e^--Donoren bewirken eine Stabilisierung. e^--Akzeptoren destabilisieren diese Situation. 	<ul style="list-style-type: none"> e^--Akzeptoren bewirken eine Stabilis. e^--Donoren destabilisieren diese Situation.
<u>σ-Donoren</u> (+I-Substituenten ^{*)}):	<u>σ-Akzeptoren</u> (-I-Substituenten ^{*)}):
<ul style="list-style-type: none"> Alkyl 	<ul style="list-style-type: none"> Hal, -OR, -NR₂
<u>π-Donoren</u> (+M-Substituenten ^{*)}):	<u>π-Akzeptoren</u> (-M-Substituenten ^{*)}):
<ul style="list-style-type: none"> Vinyl, Aryl, -OR, -NR₂ 	<ul style="list-style-type: none"> -C(=O)R, -C(=O)X, -CN, -SO₂R, -NO₂

^{*)} Die alternativen Begriffe sind hier nur ergänzend aufgeführt für den Fall, dass Sie ihnen in der Literatur begegnen. Verwenden Sie ansonsten bitte die Ausdrücke σ/π -Donoren und -Akzeptoren.

Generell gilt:

- Bei –OR und –NR₂ überwiegt der π -Donor-Effekt gegenüber dem σ -Akzeptor-Effekt!
- Bei –Hal überwiegt der σ -Akzeptor-Effekt gegenüber dem π -Donor-Effekt!
- σ -Effekte nehmen mit zunehmender Distanz zum reaktiven Zentrum schnell ab. π -Effekte sind nur wirksam, wenn die entspr. Substituenten entweder *direkt* mit dem reaktiven Zentrum verknüpft sind oder über ein *konjugiertes System* von Mehrfachbindungen mit ihm verbunden sind → cf. Vinylogie-Prinzip (s. OC1-Skript, Kap. 4.1.3 und OC2-Skript, Kap. 11.7).