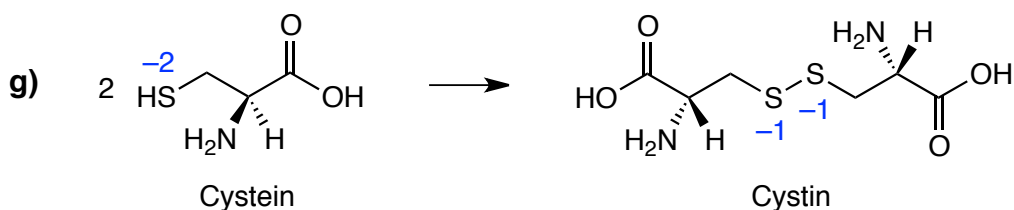
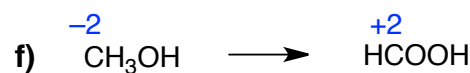
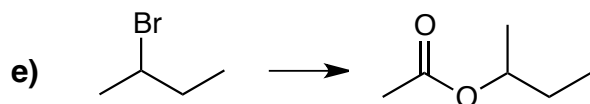
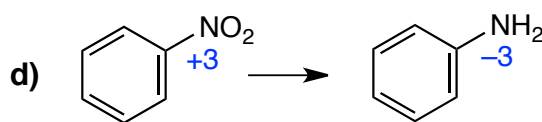
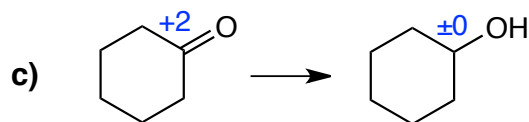
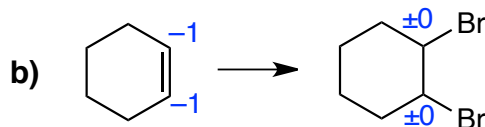
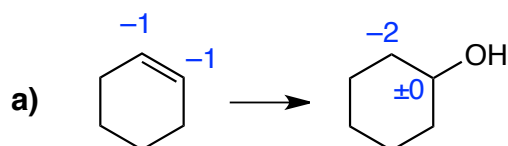


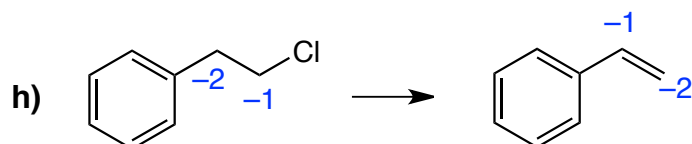
# Übungen *Organische Chemie II* (2)

## Lösungszettel

## Aufgabe 2.1

- Addition (Reaktant + „H<sub>2</sub>O“). Netto keine Redox-Reaktion, allerdings steigt die Oxidationsstufe eines C-Atoms, während die eines anderen sinkt (s. Abb. unten, Oxidationszahlen in Blau).
- Addition (Reaktant + [Br<sub>2</sub>]), zugleich Oxidation.
- Addition (Reaktant + [H<sub>2</sub>]), zugleich Reduktion.
- Reduktion (Reaktant – [O<sub>2</sub>] + [H<sub>2</sub>]). Rein formal auch eine Substitution am N. Mit Bezug auf den Reaktionsmechanismus bezeichnet man diese Reaktion in der OC allerdings i. d. R. nicht als Substitution.
- Substitution (Reaktant – [Br] + [H<sub>3</sub>CCOO]). Keine Redoxreaktion; kein Atom verändert seine Oxidationsstufe.
- Oxidation (Reaktant + [O] – [H<sub>2</sub>]). Rein formal auch eine Substitution am C. Mit Bezug auf den Reaktionsmechanismus bezeichnet man diese Reaktion in der OC allerdings i. d. R. nicht als Substitution.
- Oxidation (oxidative Dimerisierung) (2 × Reaktant – [H<sub>2</sub>]). Rein formal auch eine Substitution am S. Mit Bezug auf den Reaktionsmechanismus bezeichnet man diese Reaktion in der OC allerdings i. d. R. nicht als Substitution. N.b.: bei der Bestimmung der Oxidationszahl von S (s. u.) wurde davon ausgegangen, dass S elektronegativer ist als C. Beide EN-Werte liegen allerdings sehr nahe beieinander und ja nach Tabellenwerk findet man umgekehrte Verhältnisse.
- Eliminierung (Reaktant – [HCl]). Netto keine Redox-Reaktion, allerdings steigt die Oxidationsstufe eines C-Atoms, während die eines anderen sinkt.





Zur Bestimmung der Oxidationszahl (OZ) eines Atoms X in einem Molekül: zunächst werden die Bindungen zwischen Atomen des gleichen Elements homolytisch getrennt, d. h. die Bindungselektronen werden hälftig zwischen den Bindungspartnern aufgeteilt; die Bindungen zwischen Atomen verschiedener Elemente werden heterolytisch getrennt, wobei alle Bindungselektronen dem elektronegativeren Partner zugeschlagen werden. Es gilt:

$OZ^X = \{\text{Zahl der Valenzelektronen des Neutralatoms X} - \text{Zahl der nach Auftrennung der Bindungen an X verbleibenden Elektronen}\}.$

Zu Oxidationen und Reduktionen in der organischen Chemie, s. auch Tabelle S. 4.

### Aufgabe 2.2

Zur Selektivität bei konkurrierenden Reaktionen gilt generell:

#### *Selektivitätstyp: Vergleich zwischen den Strukturen der erhaltenen Produkte*

Summenformel	Kriterium	Isomerie-Beziehung zwischen Produkten		Selektivitätstyp
	verschieden	→	keine Isomere	
Atomkonnektivität	gleich	→	Isomere	Chemoselektivität (Reaktionstyp-Selektivität)
	verschieden	→	Konstitutionsisomere	Regioselektivität
	gleich	→	Stereoisomere	Diastereoselektivität
			Enantiomere	Enantioselektivität

Konkurrenzkonstante  $k_{\text{konk.}}$  = Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der zu den alternativen Produkten führenden Reaktionen  $\hat{=}$  (molares) Produktverhältnis.

Die Beziehung zwischen  $\Delta\Delta G^\ddagger$  (Differenz der mit der Bildung alternativer Produkte verbundenen Gibbs-Aktivierungsenergien) und  $k_{\text{konk.}}$  (Konkurrenzkonstante) lautet:

- $\Delta\Delta G^\ddagger = -RT \ln k_{\text{konk.}}$  (allgemeiner Fall).

Bei Raumtemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ) erhält man daraus durch Einsetzen der bekannten Grössen  $T$  und  $R$  (allg. Gaskonstante:  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1.986 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) sowie Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus die Näherungsformel  $\Delta\Delta G^\ddagger = -1.4 \log k_{\text{konk.}}$  [ $\Delta\Delta G^\ddagger$  in kcal/mol] bzw.  $\Delta\Delta G^\ddagger = -5.8 \log k_{\text{konk.}}$  [ $\Delta\Delta G^\ddagger$  in kJ/mol]

[Vergleiche mit der Näherungsformel zur Beschreibung chemischer Gleichgewichte (OC I, Kap. 7):  $\Delta G = -1.4 \log K$  bzw.  $\Delta G = -5.8 \log K$ ].

Das Vorzeichen von  $\Delta\Delta G^\ddagger$  spielt eine Rolle, wenn klar definiert ist, ob man  $\Delta G^{\ddagger 1}$  mit  $\Delta G^{\ddagger 2}$  vergleicht oder  $\Delta G^{\ddagger 2}$  mit  $\Delta G^{\ddagger 1}$  (d. h. je nachdem, ob man  $k_{\text{konk}}$  definiert als  $k_1/k_2$  oder als  $k_2/k_1$ ). Da wir uns in den folgenden Aufgaben nur für die Beträge interessieren, vernachlässigen wir das Vorzeichen setzen die Absolutwerte in die Gleichung ein.

Für eine Grösse  $x$ , die sich im Lauf eines Prozesses ändert, gilt:

$\Delta x = x^{\text{Endzustand}} - x^{\text{Anfangszustand}}$ . Daraus ergibt sich automatisch das Vorzeichen von  $\Delta x$ .

\*

Im vorliegenden Fall stellen die beiden isolierten Konkurrenzprodukte Diastereoisomere dar. Es handelt sich also um einen Fall von Diastereoselektivität < 100%.

Konkurrenzkonstante  $k_{\text{konk.}} = 85/15 = 5.67$  zugunsten des *cis*-Isomers.

Bei 25 °C ( $T = 298$  K) gilt für die Differenz der Gibbs-Aktivierungsenergien:  $|\Delta\Delta G^\ddagger| = |1.4 \log k_{\text{konk.}}| = 1.05$  kcal/mol, d. h. der Übergangszustand, der zum *trans*-Produkt (Nebenprodukt) führt, liegt um diesen Betrag oberhalb desjenigen, der zum *cis*-Produkt (Hauptprodukt) führt (Graphik: analog zu Skript S. 1.8).

Reaktionsklasse: Reduktion (Reaktant + „H<sub>2</sub>“); auch Addition.

### Aufgabe 2.3

Die beiden isolierten Konkurrenzprodukte sind Konstitutionsisomere. Es handelt sich also um einen Fall von Regioselektivität < 100%.

Konkurrenzkonstante  $k_{\text{konk.}} = 92/8 = 11.5$  zugunsten des *para*-Isomers.

Bei 25 °C ( $T = 298$  K) gilt für die Differenz der Gibbs-Aktivierungsenergien:  $|\Delta\Delta G^\ddagger| = |1.4 \log k_{\text{konk.}}| = 1.48$  kcal/mol. Der zum Hauptprodukt führende ÜZ liegt um diesen Betrag tiefer als der zum Nebenprodukt führende (Graphik: analog zu Skript S. 1.8).

Reaktionsklasse: Substitution (Reaktant – „H“ + „Br“); auch Oxidation.

### Aufgabe 2.4

Die beiden isolierten Konkurrenzprodukte sind nicht isomer (verschiedene Summen- oder Molekülformeln). Es handelt sich also um einen Fall von Chemoselektivität < 100%.

Konkurrenzkonstante  $k_{\text{konk.}} = 60/40 = 1.5$  zugunsten des Eliminierungsprodukts.

Bei 25 °C ( $T = 298$  K) gilt für die Differenz der Gibbs-Aktivierungsenergien:  $|\Delta\Delta G^\ddagger| = |1.4 \log k_{\text{konk.}}| = 0.25$  kcal/mol. (Graphik: analog zu Skript S. 1.8).

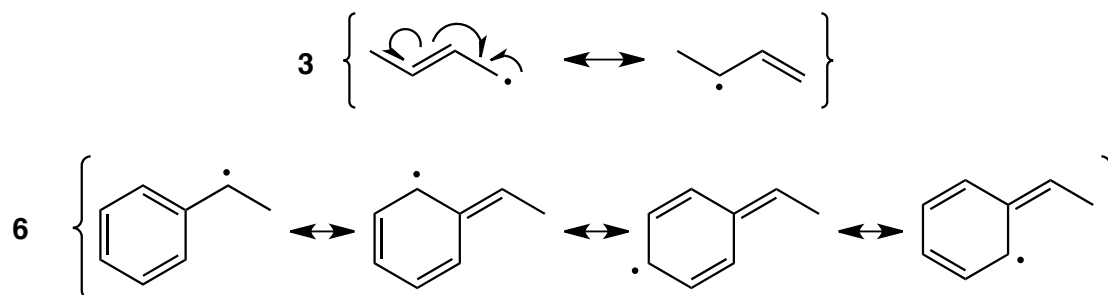
Reaktionsklassen: einmal Eliminierung (Reaktant – HBr), einmal Substitution (Reaktant – „Br“ + „OEt“).

### Aufgabe 2.5

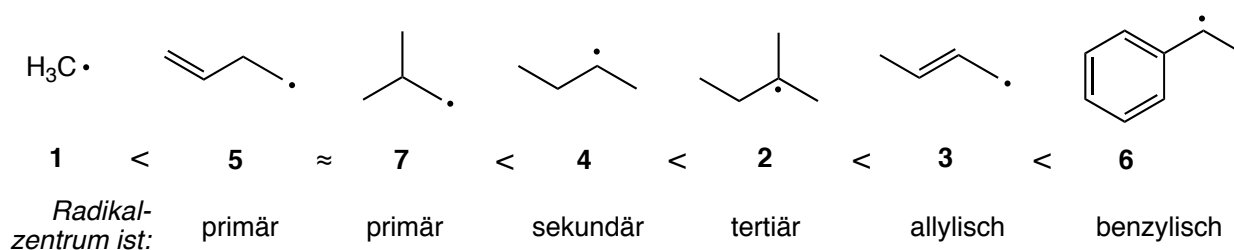
Am stabilsten (relativ zum entspr. Kohlenwasserstoff) ist dasjenige Radikal R•, zu dessen Bildung gemäss  $R-H \rightarrow R\cdot + H\cdot$  (homolytische R–H-Bindungsspaltung) am wenigsten Energie aufgewendet werden muss, d. h. dessen R–H-Bindungsdissoziationsenthalpie am geringsten ist.

Konkrete Zahlenwerte kann man direkt der Tabelle 2 (OC-I-Skript) entnehmen, sofern die entspr. Verbindungen tabelliert sind. *Mittlere* Bindungsenthalpien (Tabelle 1) kann man hier nicht gebrauchen, weil sie nur die elementare Natur der beiden Bindungspartner (hier C und H) berücksichtigen, während der Rest des Moleküls ausgeblendet wird. Wie diese Aufgabe zeigt, spielt der Rest des Moleküls aber sehr wohl eine Rolle, wenn es um feinere Nuancen der Stärke einer Bindung geht.

Auch ohne dass man konkrete Tabellenwerte heranzieht, erlaubt die Analyse der Struktur der Radikale eine Abschätzung ihrer relativen Stabilitäten. Da Radikale kein vollständiges Oktett in der Valenzelektronenschale aufweisen, haben sie Elektronenmangelcharakter. Demzufolge wird ein Radikalzentrum durch benachbarte Alkylreste ( $\sigma$ -Donoren) stabilisiert (dies gilt übrigens in noch grösserem Ausmass für die stärker elektronendefizitären Carbeniumionen). Die Natur dieser Stabilisierung kann man adäquater als Hyperkonjugation beschreiben (s. C. Schmuck, Kap. 4.7.3 und insbesondere 4.8.3), was aber über den Prüfungsstoff dieser Vorlesung hinausgeht. Eine besonders grosse Stabilisierung erfahren Radikale (genau wie Ionen) ggf. durch Resonanz, eine Situation, die man vor allem bei Radikalen vom Allyl- (3) und Benzyl-Typ (6) antrifft:



Daraus ergibt sich für die Radikale 1 - 6 folgende Reihe zunehmender Stabilität:



## Redox-Reaktionen in der OC

Ox.-Zahl	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
Kohlenstoff	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	HCCH	C						
			CH <sub>3</sub> -X		CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>		CHX <sub>3</sub>		CX <sub>4</sub>		
			CH <sub>3</sub> -OH	RCH <sub>2</sub> -OH	R <sub>2</sub> CH-OH	R <sub>3</sub> C-OH	CO		CO <sub>2</sub>		
					H <sub>2</sub> C=O	R-C(=O)H	HCOOH	RCOOH			
Stickstoff	⊖CH <sub>3</sub>	•CH <sub>3</sub>	⊕CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> C⊖	R <sub>3</sub> C•	R <sub>3</sub> C⊕	HCN				
		R <sub>3</sub> N	R <sub>2</sub> N-NR <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> N-OH	N <sub>2</sub>	R-N=O		R-NO <sub>2</sub>			
		H <sub>3</sub> N		⊕⊖ R <sub>3</sub> N-O	R-N <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>			R-O-N=O		R-O-NO <sub>2</sub>	
		R <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>									
Sauerstoff					R <sub>2</sub> C=N-OH						
					RN=NR						
Sauerstoff											
Schwefel											
H											

R = Hydrocarbyl      X = Hal