

# Übungsaufgaben Mechanismen 1

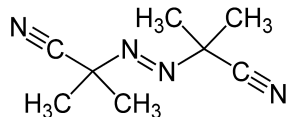
## LK 12/1 Chemie

### 1. Die radikalische Substitution

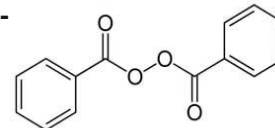
3-Methylbutan soll mit Brom im Sinne einer radikalischen Substitution reagieren. Betrachtet sei zunächst nur die Monobromierung.

- Formulieren Sie die summarische Gleichung dieser Reaktion. Welche Produkte können prinzipiell entstehen? Geben Sie Namen und Strukturen an.
- Wählen Sie ein mögliches Produkt und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion bei einer lichtinduzierten Reaktionsführung.
- Welche Produktverteilung würde sich ergeben, wenn Sie einen rein statistischen Reaktionsverlauf ohne Berücksichtigung eventueller energetischer Bevorzugungen annehmen?
- Welches wäre das energetisch bevorzugte Produkt? Begründen Sie.
- Wenn Brom im Überschuss eingesetzt wird, steigt die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachbromierungen, zunächst also von Dibromierungen. Welches dibromierte Produkt wäre von einem energetischen Standpunkt aus das bevorzugte?
- Zum Starten der Reaktion haben Sie in Teil 1b Licht verwendet. Alternativ können auch chemische Startreagenzien eingesetzt werden, die sich dadurch auszeichnen, dass sie sich beim Erhitzen leicht in Radikale aufspalten. Zwei bekannte „Radikalstarter“ sind:

**Azo-bis-(isobutyronitril)**  
(AIBN)



**Dibenzoyl-peroxid**



Wie zerfallen diese Substanzen und welche Radikale bilden sie dabei?

### 2. Die nucleophile Substitution

- Das energetisch bevorzugte Produkt aus Aufg. 1d soll auf dem Wege einer nucleophilen Substitution zu einem Alkohol umgesetzt werden. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.
- Die Substitution in Aufg. 2a ist von einem merklichen Anteil Eliminierungen als Nebenreaktion begleitet. Wieso? Welche Produkte entstehen dabei?
- Das statistisch häufigste monobromierte Produkt aus Aufg. 1c würde bei der Umsetzung zum Alkohol einen anderen Mechanismus der nucleophilen Substitution einschlagen. Wieso? Wodurch unterscheidet sich dieser Mechanismus von dem aus Aufg. 2a?
- Mit Hilfe von Bindungsenergien können Sie den Energieumsatz einer typischen organisch-chemischen Reaktion, wie z.B. der Substitution, ermitteln. Sie gehen dazu von der summarischen Reaktionsgleichung aus und addieren einerseits die Energiebeträge, die zum Aufbrechen von Bindungen aufgewendet werden müssen, und ziehen davon andererseits die Energiebeträge ab, die beim Schließen der neuen Bindungen wieder frei werden.

Wie ist der Energieumsatz der Substitution aus Aufg. 2a?

Was folgt daraus für die Richtung der Substitution?

Vergleichen Sie die nucleophilen Substitutionen von Jod-, Brom-, Chlor-, Fluor- durch einen Hydroxyl-Substituenten an einem Kohlenstoffatom.

Molare Standardbindungs(dissoziations)enthalpien in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (25 °C)

Einfachbindungen													
	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S			
Br	193	285	219	249	366	178		234	264	218			
C	285	348	339	489	413	218	305	358	264	272			
Cl	219	339	242	253	431	211	192	208	322	271			
F	249	489	253	159	567	280	278	193	503	327			
H	366	413	431	567	436	298	391	463	323	367			
I	178	218	211	280	298	151		234	184				
N		305	192	278	391		163	201					
O	234	358	208	193	463	234	201	146	335				
P	264	264	322	503	322	184		335	172				
S	218	272	271	327	367					255			
Mehrfachbindungen													
C=C	614		C=N	615		N=N	418		C=O	745		N=O	607
C≡C	839		C=N	891		N=N	945		C=S	536		O=O	498

## Übungsaufgaben Mechanismen 1

### LK 12/1 Chemie

#### 3. Die Eliminierung

- a) Formulieren Sie den Mechanismus der Eliminierung von Wasser aus 2-Methyl-propan-2-ol. Benennen Sie den entstehenden Kohlenwasserstoff.
- b) Welche Produkte entstehen bei der Eliminierung von Wasser aus Butan-1-ol und Butan-2-ol?
- c) Auch aus Halogenkohlenwasserstoffen sind Eliminierungen möglich. Prinzipiell handelt es sich dabei wieder um die Umkehrreaktionen der Additionen. Welche Produkte erhalten Sie bei der Eliminierung aus 2-Brom-2-methyl-propan?
- d) Schlagen Sie einen Mechanismus für die o.g. Eliminierung aus 2-Brom-2-methyl-propan vor. Wie schätzen Sie die energetische Stabilität der dabei gebildeten Zwischenstufe ein?
- e) Auch Bromethan kann einer Eliminierungsreaktion unterworfen werden. Es zeigt jedoch deutlich eine deutlich geringere Reaktivität als das 2-Brom-2-methyl-propan. Woran könnte das liegen? Tatsächlich ist seine Reaktivität so gering, dass Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  als Hilfsreagenz erforderlich sind. Welche Rolle spielen die Hydroxid-Ionen im Verlauf dieser Eliminierung? → Material.
- f) Eliminierungsreaktionen können dazu genutzt werden, Propin herzustellen. Welche Edukte sind dafür denkbar? Wie verläuft die Reaktion?

#### 4. Die elektrophile Addition

- a) Das energetisch bevorzugte Produkt aus Aufg. 1d soll auf dem Wege einer elektrophilen Addition hergestellt werden. Welche Edukte wären dafür geeignet?
- b) Wählen Sie eine mögliche Eduktkombination für Aufgabenteil 4a aus und geben Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion an.
- c) Welche Edukte wären geeignet, um das energetisch günstigste dibromierte Produkt aus Aufg. 1e über eine elektrophile Addition herzustellen? Machen Sie zwei Vorschläge, die sich in allen ihren Edukten unterscheiden.
- d) Verwenden Sie die Standard-Bindungsenthalpien aus Aufg. 2d und die dort beschriebene Methode, um die folgenden Fragestellungen zu beantworten:
- Wie ist der Energieumsatz der Addition aus Aufgabenteil 4a?
  - Was folgt daraus für die entsprechende Eliminierungsreaktion?
  - Vergleichen Sie die elektrophilen Additionen von Brom, Chlor, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff an eine C=C-Doppelbindung aus energetischer Sicht.