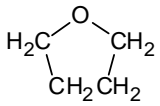


Nucleophile Substitution

- 1.1. Warum verlaufen nucleophile Substitutionen an Alkoholen leicht in saurer, nicht aber in basischer Lösung?
- 1.2. Mithilfe der WILLIAMSON-Ethersynthese soll Isobutyl-ethyl-ether, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, hergestellt werden. Welche beiden Ausgangsstoffpaare sind geeignet (Name + Strukturformel)?
- 1.3. Eine Natrium-1-propanolatlösung wird mit Monoiodethan versetzt und erwärmt. Nach einiger Zeit tritt ein deutlicher Geruch nach Ether auf. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.
- 1.4. Mithilfe einer WILLIAMSON-Ethersynthese soll ein symmetrischer Ether mit der Molmasse 74,12 g/mol hergestellt werden. Notieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung.
- 1.5. Erhitzt man Dipropylether mit Iodwasserstoff, entstehen 1-Propanol und 1-Iodpropan. Stellen Sie hierfür die Reaktionsgleichung auf und versuchen Sie eine mechanistische Deutung.
- 1.6. Notieren Sie die Strukturformel und den systematischen Namen eines Ausgangsstoffs zur intramolekularen WILLIAMSON-Ethersynthese zu Tetrahydrofuran (THF, *Strukturformel: siehe rechts*).
- 

Tetrahydrofuran
- 1.7. Tetrahydrofuran (THF, *Strukturformel siehe rechts*) wird großtechnisch durch säurekatalysierte Cyclisierung (Ringschluss) von 1,4-Butandiol durchgeführt.
- Geben Sie Bruttogleichung in Strukturformeln an
 - Erläutern Sie die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus (incl. Reaktionsgleichungen).

Eliminierung

- 2.1. Erklären Sie die katalytische Wirkung von H^+ bei der Dehydratisierung von Alkoholen.
- 2.2. Beim Erhitzen von Propan-2-ol mit konz. H_2SO_4 entsteht ein Gas, das Bromwasser rasch entfärbt. Um welches Gas handelt es sich? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.

Gemischte Aufgaben

- 3.1. Wie lässt sich $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ („tertiäres Butanol“)...
- ...aus einem Halogenalkan...
 - ...aus einem Alken... ..herstellen?
- 3.2. Ein im Labor sehr wichtiger Ether ist TBME (*tert*Butylmethylether, auch MTBE genannt, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$). Wie kann er in einer mehrstufigen Synthese aus iso-Buten (2-Methylpropen) hergestellt werden? Es dürfen weitere Hilfsreagenzien (z.B. Alkohole, Na, etc.) benutzt werden.
- 3.3. Ethanol wird mit etwas Schwefelsäure erhitzt. Erklären Sie mit Mechanismen und Gesamtreaktionsgleichungen, welche Stoffe entstehen können.
- 3.4. 1-Butanol (*Klassenarbeitsfrage 2014*)
- Warum scheitert die Synthese von 1-Butanol über eine Hydratisierung des entsprechenden Alkens? Begründen Sie ausführlich und erklären Sie anhand der Reaktionsgleichung welches Produkt sich statt dessen hauptsächlich bildet.
 - Wie kann 1-Butanol über eine nucleophile Substitution hergestellt werden? Der passende Ausgangsstoff ist von Ihnen frei wählbar. Geben Sie die Reaktionsgleichung an.
- 3.5. Vergleichen Sie Ethyl-methyl-ether ...(*Klassenarbeitsfrage 2014*)
- ... mit einem dazu isomeren Alkohol bzgl. der Siedepunkte und der Löslichkeit in Wasser. Begründen Sie.
 - ... und Dimethylether in der Tendenz Peroxide zu bilden. Begründen Sie!

- c) Geben Sie die Bruttogleichungen für die beiden Möglichkeiten an, Ethyl-methyl-ether, in einer Williamson-Ethersynthese herzustellen.

3.6. Isopropanol reagiert bei Zugabe von Iodwasserstoffsäure zu einem Ether. (*Klassenarbeitsfrage 2014*)

- a) Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung und benennen Sie das Reaktionsprodukt.
- b) Erklären Sie ausführlich den Mechanismus mit Reaktionsgleichung und passendem Text.
- c) Geben Sie die Strukturformeln und die systematischen Namen von 2 weiteren Reaktionsprodukten an, die sich aus dem Reaktionsgemisch bilden können.

3.7. Kreuzen Sie alle eindeutig richtigen Aussagen an.

- Amphiphile Stoffe lösen sich sowohl in Alkanen (z.B. n-Oktan) als auch in Wasser.
- Sekundäre Alkohole besitzen 2 Hydroxylgruppen.
- Mit einer konzentrierten $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung können Peroxide in Ethern vernichtet werden.
- Mit einer konzentrierten FeSO_4 -Lösung können Peroxide in Ethern vernichtet werden.
- Mit einer Iodlösung können Peroxide in Ethern vernichtet werden.
- Mit einer Kaliumiodidlösung können Peroxide in Ethern vernichtet werden.
- Tetrahydrofuran (THF) löst sich in jedem Verhältnis in Wasser.
- Verbindungen, bei denen 2 Hydroxylgruppen an einem C-Atom hängen, neigen häufig zur Eliminierung von Wasser (Erlenmeyer-Regel)
- NH_4^+ ist ein gutes Nucleophil.
- Je größer ein Halogenidion (X^-) ist, desto schlechter sind seine nucleophilen Eigenschaften.

Lösungshinweise unter www.laborberufe.de

Tipps für einige Aufgaben

Sie berauben sich selbst des Lerneffekts, wenn Sie nicht lange genug selbst nach dem Lösungsweg suchen und verfrüht in die Musterlösung schauen. Es besteht die Gefahr, dass Sie zwar mit wenigen Blicken die Musterlösung nachvollziehen können und deshalb meinen, Sie könnten die Aufgabe lösen. Die eigentliche Leistung besteht aber darin, **OHNE** Blick in die Musterlösung die Frage beantworten zu können. Denken Sie also erneut nach und versuchen Sie eigenständig die Aufgabe zu lösen. Erst wenn das nicht hilft, lesen Sie die hier angeführten Tipps.

1.1.

Dies muss mit dem Mechanismus der nukleophilen Substitution zusammen hängen. Dazu haben Sie Arbeitsblätter bzw. kopierte Schulbuchseiten bekommen. Lesen Sie diese noch mal durch. Dort findet sich die Lösung.

1.2.

Zeichnen Sie erst mal die Strukturformel des herzustellenden Ethers. Hierbei hilft Ihnen die angegebene Halbstrukturformel. Lesen Sie, wenn das noch nicht hilft, noch mal in den Unterrichtsunterlagen nach, welche Art von Ausgangsstoffen bei der WILLIAMSON-Ether-Synthese *allgemein* benötigt werden. *Konkretisieren* Sie dann die Ausgangsstoffe für die Herstellung *unseres* gewünschten Produkts. Es gibt zwei Möglichkeiten, d.h. mögliche 2 Ausgangsstoffpaare! Sie sollen laut Aufgabenstellung beide möglichen Paare angeben.

Haben Sie nicht verstanden was in Ihren Unterrichtsunterlagen zur WILLIAMSON-Ethersynthese steht? Sie sind alt genug, eigenständig im Internet nach einer Antwort zu googeln!

1.3

WILLIAMSON-Ethersynthese

1.4

Erst mal müssen Sie herausbekommen, welcher symmetrische Ether diese Molekülmasse hat. Da gibt es nicht sehr viele Möglichkeiten. Dann sollte auch klar sein, welche Ausgangsstoffe man braucht.

1.5

Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf. *Leitfragen*: Wie verändern sich die Moleküle? Wie kann man am Ether eine gute Abgangsgruppe erzeugen? Was muss abgespalten werden?

1.6

Ein wichtiges Wort steht in der Aufgabenstellung: INTRAMOLEKULAR. Das heißt, hier findet eine WILLIAMSON-Ethersynthese innerhalb eines Moleküls statt. Die miteinander reagierenden funktionellen Gruppen müssen beide in ein und demselben Molekül vorhanden sein (jeweils eine funktionelle Gruppe an den beiden Enden des Moleküls). Durch die Reaktion kommt es zum Ringschluss (siehe Strukturformel des Produkts)!

2.1

siehe Unterrichtsunterlagen und auch oben!

2.2

Das mit dem Entfärben von Bromwasser ist sogar eine Nachweisreaktion für diese funktionelle Gruppe. Sie muss deshalb in dem Gas enthalten sein. Wir haben vor einigen Wochen/Monaten diese Reaktion sogar als Versuch gesehen.

3.1

a) Das Halogen muss *ersetzt* werden. D.h. b) Es muss etwas an die Doppelbindung angelagert werden.

3.2.

Unsymmetrische Ether werden aus Alkoholen und Halogenalkanen hergestellt.

Möglichkeit 1: Wir überführen den Ausgangsstoff erst in einen Alkohol. Dann machen wir daraus ein Alkoholat. Zum Schluss lassen wir das Alkoholat mit einem passenden Halogenalkan reagieren.

(*Möglichkeit 2:* Wir überführen den Ausgangsstoff durch Hydrohalogenierung in einen Halogenalkan (Regel von Markownikow beachten!). Den lassen wir dann mit dem passenden Alkoholat reagieren, den wir zuvor aus dem entsprechenden Alkohol und Natrium gewinnen konnten.) Hinweis: Der hier beschriebene Weg über ein tertiäres Halogenalkan wird in der Realität nicht gewählt, weil tert. Halogenalkane zu unerwünschter Eliminierung neigen!

3.3.

Auf jeden Fall kann es zu einer Eliminierung als auch zu einer nucleophilen Substitution erfolgen. Weitere mögliche Reaktionen werden wir zur gegebenen Zeit ergänzen.

3.4.

Hier greift eine Regel, die man sich mit dem Bibelzitat „*Wer hat, dem wird gegeben... (Mt 25,29 LUT)*“ als Eselsbrücke merken kann. Wichtig ist, dass sie auch die Hintergründe erklären, d.h. warum diese Regel gilt.

3.5

- a) Der Ether hat einen niedrigeren Sdp. als ein dazu isomerer Alkohol (1-Propanol oder 2-Propanol), da zwischen den Ethermolekülen nur v.d.W.-Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen herrschen. Zwischen den Alkoholmolekülen gibt es zusätzlich noch H-Brücken, da diese Moleküle die notwendigen Voraussetzungen (freies e-Paar und polar gebundenes H-Atom) mitbringen.

1-Propanol löst sich wegen der polaren OH-Gruppe und des kurzen org. Restes auch gut in H₂O, der Ether hingegen löst sich nur mäßig bis schlecht in H₂O. Die zumindest geringfügige Löslichkeit (immerhin ca. 50 g/L) erklärt sich über H-Brücken, die H₂O-Moleküle zu den Ethermolekülen ausbilden können.

- b) Methylgruppen (und tert.-Butylgruppen) an einer Ethergruppe neigen kaum zur Radikalbildung. Deshalb wird ja auch so gerne TBME als Ether benutzt. Grund: siehe Arbeitsblatt.

- c) $\text{NaO-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3 + \text{NaI}$ ODER $\text{NaO-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-I} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3 + \text{NaI}$

3.6

Nicht jeder Stoff, der zur Reaktion benötigt wird, wird auch verbraucht. Bei Iodwasserstoffsäure handelt es sich um einen solchen Stoff.

Lösungshinweise (ohne Gewähr)

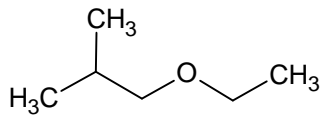
- **Nicht jede Software zum Zeichnen der Strukturformeln unterstützt das automatische Zeichnen von freien Elektronenpaaren. Häufig fehlen solche freien Elektronenpaare in den Strukturformeln. Zeichnen Sie die handschriftlich ein.**
- **Häufig sind nur Lösungshinweise gegeben!**

1.1.

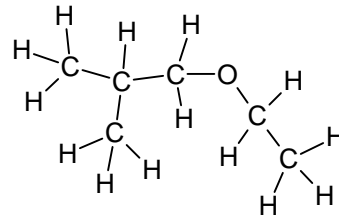
Durch Protonierung entsteht eine gute Abgangsgruppe ($-O^+H_2$). Eine solche Abgangsgruppe kann nur in saurer, also H_3O^+ -reicher Umgebung entstehen. Durch Bildung des Alkyloxoniumions wird durch die positive Ladung am O-Atom das benachbarte C-Atom zusätzlich noch stärker positiv polarisiert. Hier kann also der nucleophile Angriff erleichtert erfolgen.

1.2.

herzustellender Ether:



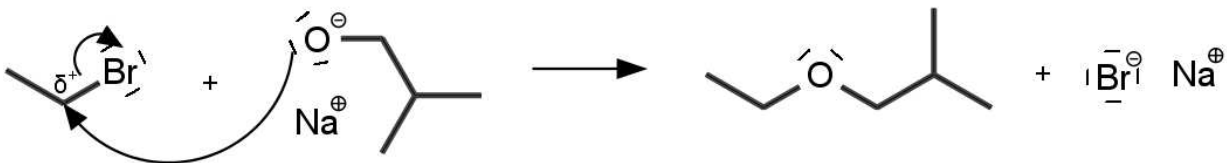
Skelettformel



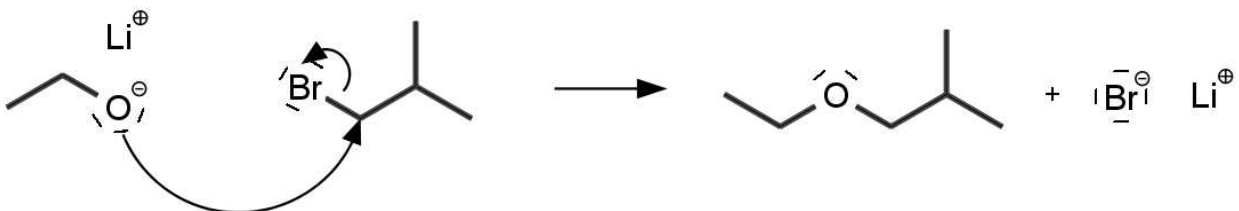
Lewis-Formel

Es gibt zwei Möglichkeiten:

Möglichkeit 1: Man lässt an ein Halogenethan ein Isobutanolat nucleophil angreifen. Beispiel: + Bromethan + Natriumisobutanolat (Natriumisobutanolat = Natrium-2-methylpropan-1-olat)

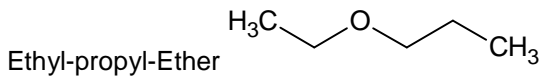


Möglichkeit 2: Man lässt an ein Halogenisobutan ($(CH_3)_2CH_2-CH_2-X$) ein Ethanolat nukleophil angreifen. Beispiel: Lithiumethanolat + 1-Brom-2-methylpropan.



1.3.

Am betreffenden C-Atom tritt ein fünffach koordinierter Übergangszustand auf. Es bildet sich Ethylpropylether. Es handelt sich um eine WILLIAMSON-Ethersynthese!

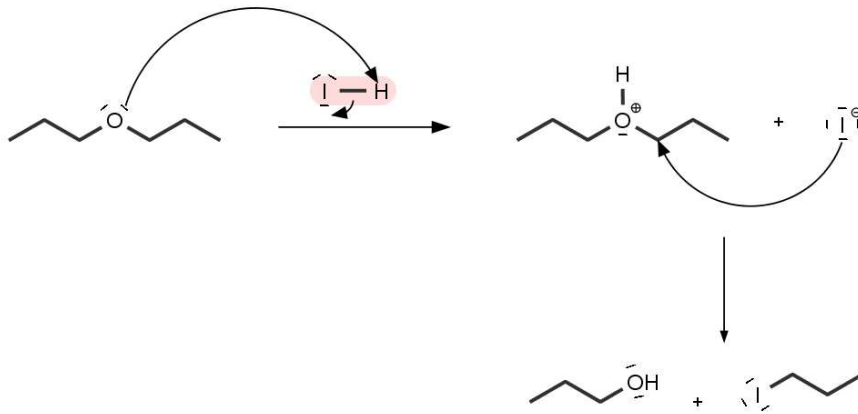


1.4.

Es handelt sich hierbei um Diethylether. Die Synthese erfolgt ausgehend vom einem Ethanolat und Bromethan oder Iodethan.

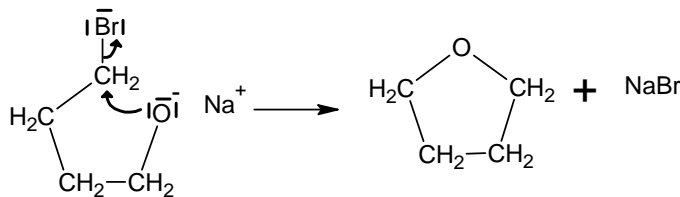
1.5.

Der Ether wird gespalten. Nach Protonierung der Ethergruppe durch HI kann das I⁻ nucleophil am positiv polarisierten C-Atom (Nachbar-C-Atom der Ethergruppe) nucleophil angreifen. Während sich die Bindung I-C ausbildet, wird die zu einem O-Atom geschwächt. Es spaltet sich Propanol ab, während Iodpropan entsteht. Es handelt sich also um eine **nucleophile Substitution**.



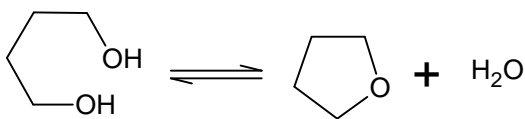
1.6.

Geeignet ist z.B. Natrium-4-brom-butan-1-olat: Br-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O⁻Na⁺



1.7.

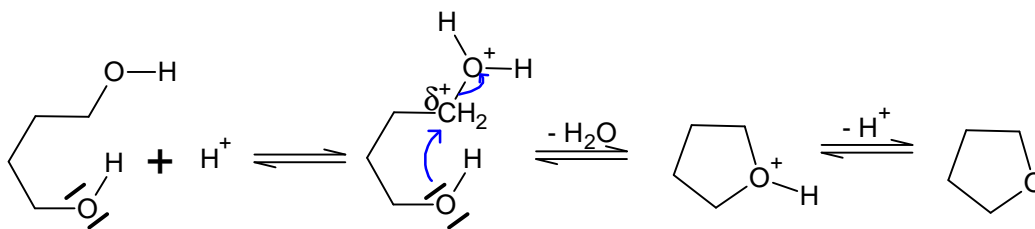
a)



b) Zuerst wird eine Hydroxylgruppe des Alkohol durch H⁺ zu einem Oxonium-Gruppe protoniert (Quelle des H⁺: H₃O⁺, H₂SO₄ o.ä.). Anschließend kann am nun mehr stärker positiv polarisierten C-Atom (δ⁺) die verbleibende Hydroxylgruppe nucleophil angreifen. Durch Abspaltung eines Protons entsteht das Produkt, wobei der Katalysator

regeneriert wird. Da der erste Angriff der zur Substitution führt durch ein Nucleophil erfolgt (OH-Gruppe) erfolgt, handelt es sich um eine *nucleophile Substitution*.

Der Mechanismus lässt sich auch so formulieren, dass H_2SO_4 oder H_3O^+ die Quelle des H^+ ist.



2.1.

ähnlich wie bei 1.1

Bei der Protonierung entsteht O^+H_2 , das gut als H_2O abgespalten werden kann. Nach Abspaltung entsteht zunächst ein Carbeniumion, das anschließend H^+ abspaltet, um eine Doppelbindung auszubilden. Das zu Beginn benötigte H^+ wird also regeneriert. => Katalysator

2.2.

Auch hier wird durch Eliminierung ein ungesättigtes Molekül (Propen) gebildet. Nachweis erfolgt durch (elektrophile) Addition von Br_2 an die Doppelbindung.

3.1.

a) Man setzt das tertiäre Halogenalkan (Iodalkan, Bromalkan, $(\text{CH}_3)_3\text{C-I}$) mit OH^- um, z.B. mit KOH . z.B.: $(\text{CH}_3)_3\text{C-I} + \text{KOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{KI}$ (nucl. Substitution)

b) Man hydratisiert 2-Methyl-Propen. (elektrophile Addition von H_2O unter Spaltung der Doppelbindung).

3.2.

In einer Markownikow-Addition wird erst Iodwasserstoff addiert, so dass ein tertiäres Halogenalkan entsteht (2-Iod-2-methylpropan).

Dieser kann mit Kalilauge in einer nucleophilen Substitution zum *tert*-Butanol umgesetzt werden. Mit Natrium entsteht daraus *tert*-Natriumbutanolat. Zusammen mit der Halogenalkankomponente (hier: z.B. Iodmethan) reagiert das tertiäre Alkoholat in einer WILLIAMSON-Ethersynthese zum gewünschten Ether.

Eine WILLIAMSON-Ethersynthese ausgehen von tertiären Halogenalkanen (hier: 2-Iod-2-methylpropan) mit Alkoholaten (hier: Natriummethanolat) ist in der Regel nicht möglich, da das Eliminierungsprodukt (hier: Isobuten = 2-Methyl-propen) entsteht.

3.3

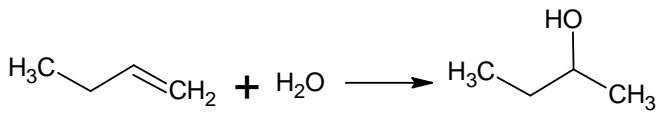
Es kann sich in einer nucleophilen Substitution Diethylether bilden.

Es kann sich in einer Eliminierung Ethen bilden.

Es können sich weitere Produkte bilden, die Sie noch nicht kennen. Wir kommen in einigen Wochen zu dieser Aufgabe zurück.

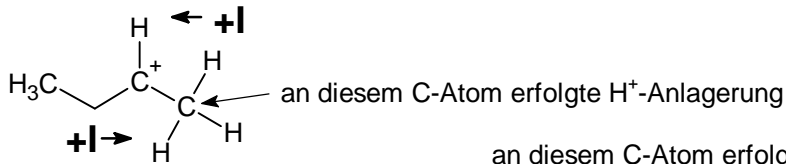
3.4

Das in Frage kommende Alken, 1-Buten, liefert bei der Hydratisierung nach der Markownikov-Regel hpts. 2-Butanol:

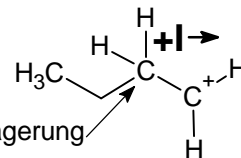


Hintergrund zur Regel von Markovnikov: Der erste Schritt im Mechanismus (elektrophile Addition) ist die Protonierung des Alken zu einem Carbeniumion.

Die H^+ -Anlagerung (Protonierung) der Doppelbindung erfolgt bevorzugt so, dass ein sekundäres Carbeniumion erfolgt. Zwar kann sich auch ein primäres Carbeniumion bilden, bei diesem fällt jedoch die Stabilisierung über induktive Effekte geringer aus, als beim sekundären Carbeniumion. Die benötigte Aktivierungsenergie zur Bildung eines sekundären Carbeniumions ist also geringer.



sek. Carbeniumion



prim. Carbeniumion

b) z.B. nucleophile Subst. an 1-Brombutan mit OH^- : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{Br}^-$

3.5.

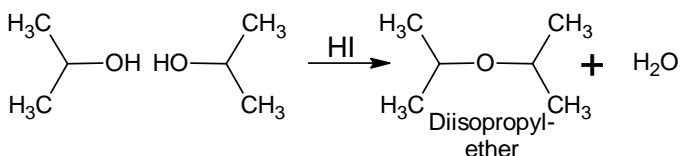
Der Ether hat einen niedrigeren Sdp. als ein dazu isomerer Alkohol (1-Propanol oder 2-Propanol), da zwischen den Ethermolekülen nur Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (incl. v.d.W.-Kräften) herrschen. Zwischen den Alkoholmolekülen gibt es zusätzlich noch H-Brücken, da diese Moleküle die notwendigen Voraussetzungen (freies e-Paar und polar gebundenes H-Atom) mitbringen. H-Brücken sind für sich allein schon deutlich stärkere anziehende Kräfte als v.d.W.-Kräfte.

1-Propanol löst sich wegen der polaren OH-Gruppe und des kurzen org. Restes auch gut in H_2O , der Ether löst sich nur mäßig bis schlecht in H_2O . Die geringe Löslichkeit (ca. 50 g/L) erklärt sich über H-Brücken, die H_2O -Moleküle zu den Ethermolekülen ausbilden können.

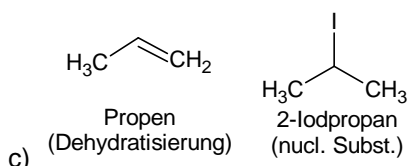
b) Methylgruppen (und tert. Butylgruppen) an einer Ethergruppe neigen kaum zur Radikalbildung. Deshalb wird ja auch so gerne TBME (tert. Butyl-Methyl-Ether) als Ether benutzt. Grund: Die Peroxid-Bildung verläuft über radikalische C-Atome in α -Stellung der Ethergruppe, wenn an diesen C-Atomen H-Atome abgespalten werden. Bei tert.-Butylresten besitzt das C-Atom kein solches H-Atom das abgespalten werden könnte. Bei Methylgruppen wird das C nicht durch induktive Effekte anhängender Alkylgruppen stabilisiert. So ist seine Ausbildung energetisch erschwert, d.h. die Aktivierungsenergie für die Bildung des Radikals ist hoch.

c) $\text{NaO}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{I} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{NaI}$ ODER $\text{NaO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{I} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{NaI}$

3.6



a)



c)

b) siehe U-Unterlagen

1. Schritt: Protonierung der OH-Gruppe und dadurch Bildung eines Oxoniumions.
2. Nucleophile Substitution eines Alkoholmoleküls am Oxoniumion, wodurch eine protonierte Ethergruppe entsteht und sich H_2O abspaltet.
3. Deprotonierung, wodurch der Katalysator regeneriert wird und die Ethergruppe entsteht.

