

# Elektrophile Addition, Eliminierung und nucleophile Substitution

## Elektrophile Addition

- 1.1.** Erklären Sie den Unterschied zwischen Hydrierung, Hydrochlorierung, Chlorierung und Hydratisierung an entsprechenden Reaktionsgleichungen ausgehend von Cyclohexen.
- 1.2.** 1,2-Dichlorbutadien wird mit Chlor umgesetzt.
- Welche der beiden Doppelbindungen wird bevorzugt chloriert? Begründen Sie ihre Auswahl.
  - Formulieren Sie die Reaktionsgleichung
- 1.3.** Erklären Sie die Regel von Markownikow am Beispiel der Hydrobromierung von 2-Methylpropen.
- 1.4.\*** Bei der Hydrobromierung von Butadien entstehen neben dem 1,2-Additionsprodukt auch das 1,4-Additionsprodukt. Formulieren Sie beide Reaktionsgleichungen. Worin könnte der Grund liegen, dass auch eine 1,4-Addition möglich ist?
- 1.5.** Geben Sie die Hauptprodukte für folgende Umsetzungen an. Entstehen 2 Produkte in ähnlichen Mengen an, so notieren Sie beide Produkte.
- |                                          |                                                                  |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| a) 1 mol But-2-in + 1 mol HCl            | b) 1 mol But-2-in + 2 mol HCl                                    |
| c) 1 mol But-2-in + 1 mol H <sub>2</sub> | d) 1 mol Isopren (2-Methyl-buta-1,3-dien) + 1 mol H <sub>2</sub> |
| e)* 1 mol Isopren + 1 mol HCl            | f) 1 mol Ethin + 2 mol HCl                                       |

## Nucleophile Substitution

- 2.1.** Warum verlaufen nucleophile Substitutionen an Alkoholen leicht in saurer, nicht aber in basischer Lösung?
- 2.2.** Mithilfe der Williamson-Ethersynthese soll Isobutyl-ethyl-ether hergestellt werden. Welche beiden Ausgangsstoffpaare sind geeignet (Name + Strukturformel)?
- 2.3.** Eine Natriumpropanolatlösung wird mit Monoiodethan versetzt und erwärmt. Nach einiger Zeit tritt ein deutlicher Geruch nach Ether auf. Genauere Experimente zeigen, dass eine S<sub>N</sub>2-Reaktion abgelaufen ist. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus und zeichnen Sie ein Energiediagramm.
- 2.4.** Mithilfe einer Williamson-Ethersynthese soll ein symmetrischer Ether mit der Molmasse 74,12 g/mol hergestellt werden. Notieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung.
- 2.5.** Erhitzt man Dipropylether mit Iodwasserstoff, entstehen 1-Propanol und 1-Iodpropan. Stellen Sie hierfür die Reaktionsgleichung auf und versuchen Sie eine mechanistische Deutung.

## Eliminierung

- 3.1.** Erklären Sie die katalytische Wirkung von H<sup>+</sup> bei der Dehydratisierung von Alkoholen.
- 3.2.** Beim Erhitzen von Propan-2-ol mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ein Gas, das Bromwasser rasch entfärbt. Um welches Gas handelt es sich? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.

## Gemischte Aufgaben

- 4.1.** Wie lässt sich tert. Butanol a) aus einem Halogenalkan                      b) aus einem Alken herstellen?
- 4.2.** Ein im Labor sehr wichtiger Ether ist TBME (*tert*Butylmethylether, auch MTBE genannt). Wie kann er säurekatalysiert aus iso-Buten (2-Methylpropen) hergestellt werden?

## Lösungshinweise (ohne Gewähr)

1.1.

Hydrierung: Addition von  $H_2$ , Hydrochlorierung: Addition von  $HCl$ , Chlorierung: Addition von  $Cl_2$ , Hydratisierung: Addition von  $H_2O$

1.2.

Wegen der (-)-I-Effekte der Chloratomen fällt die Ladungsdichte der dortigen Elektronenwolke der Dobi geringer aus. => erschwerter elektrophiler Angriff => Es wird bevorzugt die andere Dobi angegriffen.

1.3.

Markownikow-Regel: „*Wer hat, dem wird gegeben*“, d.h. Bei der Addition von  $HBr$ , wird das  $H$  am dem schon  $H$ -reicheren  $C$ -Atom addiert. Hintergründe: *siehe Unterricht*.

1.4.

Bei der 1,2-Addition entsteht 3-Brombut-1-en, bei der 1,4-Addition 1-Brombut-2-en. Der Grund ist dass die positive Ladung des Carbeniumions delokalisiert ist (Darstellung über mesomere Grenzformeln).

1.5.

- a) Aufgrund der Symmetrie nur 1 Additionsprodukt denkbar, ein einfaches Alkenderivat. Keine unterschiedlichen Konfigurationen möglich.
- b) Die Addition des 1  $HCl$ -Moleküls erfolgt wie bei a). Bei der Addition des zweiten  $HCl$  muss die Markownikow-Regel berücksichtigt werden
- c) Es entsteht als Reaktionsprodukt ein Gemisch an (E)- und (Z)-konfigurierten Alkenen
- d) Beide Doppelbindungen können katalytisch hydriert werden
- e) Ähnlich wie bei Aufgabe 1.4. ist hier eine Delokalisierung der positiven Ladung möglich. Es bildet sich das stabilste Carbeniumion.
- f) Ähnlich der 1.5.b).

2.1.

Durch Protonierung entsteht eine gute Abgangsgruppe ( $-O^+H_2$ ). Eine solche Abgangsgruppe entsteht nicht durch  $OH^-$ . Durch Bildung des Alkyloxoniumions wird durch die positive Formalladung am  $O$ -Atom das benachbarte  $C$ -Atom zusätzlich noch stärker positiv polarisiert. Hier kann also der nucleophile Angriff erleichtert erfolgen.

2.2.

Natriumisobutylat + Bromethan (Natriumisobutylat = Natrium-2methylpropan-1-olat)

Natriumethanolat + 1-Brom-2-methylpropan

2.3.

Da es sich um eine  $S_N2$ -Reaktion handelt, tritt am betreffenden C-Atom ein fünffach koordinierter Übergangszustand auf. Es bildet sich Ethylpropylether. Williamson-Ethersynthese!

2.4.

Es handelt sich hierbei um Diethylether. Die Synthese erfolgt ausgehen vom Natriumethanolat mit Bromethan oder Iodethan.

2.5.

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 geschwächt. Es spaltet sich Propanol ab, während Iodpropan entsteht.

3.1.

*ähnlich wie bei 2.1*

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.  $\Rightarrow$  Katalysator

3.2.

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

4.1.

Man setzt das tertiäre Halogenalkan (Iodalkan, Bromalkan) mit KOH um.

Man hydratisiert 2-Methyl-Propen. Diese erfolgt säurekatalysiert. D.h. an der Doppelbindung wird ein C-Atom protoniert, so dass sich ein Carbeniumion bildet. Die Protonierung erfolgt so, dass sich das stabilere Carbeniumion bildet, bei uns das tertiäre C-Atom, denn tertiäre Carbeniumionen sind stabiler (Markownikow-Addition). Es erfolgt im nächsten Schritt ein nucleophiler Angriff von  $H_2O$  an das  $C^+$ -Atom. Die  $O^+H_2$ -Gruppe die damit etabliert wird, spaltet anschließend  $H^+$  ab.  $\Rightarrow H^+$  wirkt also insgesamt als Katalysator.

4.2.

In einer Markownikow-Addition wird erst Iodwasserstoff addiert, so dass ein tertiäres Halogenalkan entsteht (2-Iod-2-methylpropan). Dies kann z.B. in einer Williamson-Ethersynthese mit Natriumethanolat hergestellt werden.