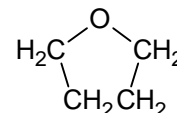


Nucleophile Substitution

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



Tetrahydrofuran

Eliminierung

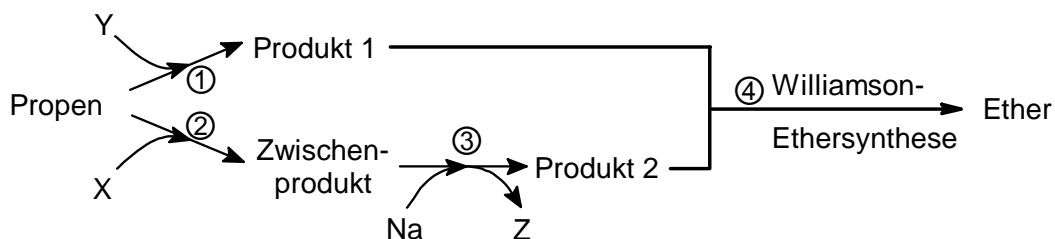
- 2.1. Erklären Sie die katalytische Wirkung von H^+ bei der Dehydratisierung von Alkoholen.
- 2.2. Beim Erhitzen von Propan-2-ol mit konz. H_2SO_4 entsteht ein Gas, das Bromwasser rasch entfärbt. Um welches Gas handelt es sich? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.

Gemischte Aufgaben – unsortiert
Die meisten dieser Aufgaben entstammen Chemieklausuren vergangener Jahre!

- 3.1. Wie lässt sich $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ („tertiäres Butanol“)...
- a) ...aus einem Halogenalkan... b) ...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
- a) 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.
- b) 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 ...
- a) ... mit einem dazu isomeren Alkohol bzgl. der Siedepunkte und der Löslichkeit in Wasser. Begründen Sie.
- b) 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. In zwei Reaktionswegen sollen aus Propen zwei Produkte (*Produkt 1* und *Produkt 2*) hergestellt werden. Der eine Reaktionsweg führt dabei über ein *Zwischenprodukt*. *Produkt 1* und *Produkt 2* werden anschließend zusammen in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt: Insgesamt ergibt sich also folgendes Reaktionsschema



X, Y und Z sind anorganische Stoffe.

- a) Formulieren Sie alle Bruttoreaktionsgleichungen (①-④) in Strukturformeln. Beschränken Sie sich dabei ggf. auf Hauptprodukte.
- b) Sortieren Sie *Propen*, *Zwischenprodukt* und *Produkt 2* und den *Ether* nach aufsteigendem Siedepunkt. Begründen Sie!

3.8. Geben Sie die Strukturformel und den systematischen Namen des einfachsten dreiwertigen Alkohols (Triol) an, der sowohl primärer, sekundärer als auch tertiärer Alkohol ist.

Lösungshinweise (ohne Gewähr)

Achtung: Die Software zum Zeichnen der Strukturformeln unterstützt nicht das automatische Zeichnen von freien Elektronenpaaren. Deshalb fehlen Sie bei vielen Strukturformeln. Sie sollen alle Strukturformeln stets mit allen freien Elektronenpaaren zeichnen.

Immer auch die Aufgabenstellung und die Nummerierung abgleichen. Manchmal gibt es Änderungen!

Wenn Ihnen Fehler auffallen informieren Sie mich bitte per e-Mail

1.1.

Durch Protonierung entsteht eine gute Abgangsgruppe ($-\text{O}^+\text{H}_2$). 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.

1.2.

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

Natriumethanolat + 1-Brom-2-methylpropan

1.3.

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

1.4.

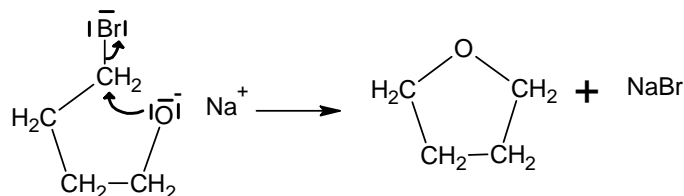
Es handelt sich hierbei um Diethylether. Die Synthese erfolgt ausgehen vom Natriumethanolat mit Bromethan oder Iodethan.

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 $\text{I}-\text{C}$ ausbildet, wird die zu einem O geschwächt. Es spaltet sich Propanol ab, während Iodpropan entsteht.

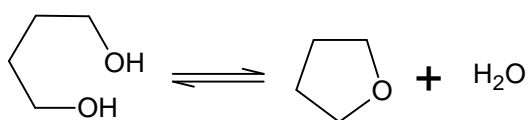
1.6.

Geeignet ist z.B. Natrium-4-brom-butan-1-olat: $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-\text{Na}^+$



1.7.

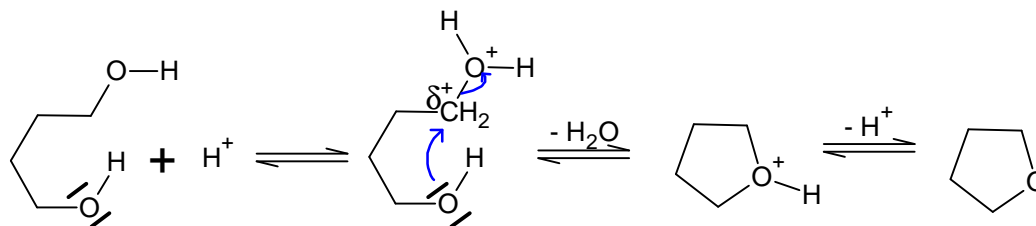
a)



b) Zuerst wird eine Hydroxylgruppe des Alkohol durch H^+ zu einer Oxonium-Gruppe protoniert (Quelle des H^+ : H_3O^+ , H_2SO_4 o.ä.). Anschließend kann am nun mehr stärker positivierten 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 direkte 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

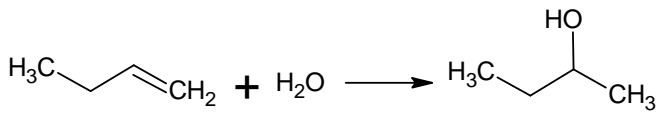
Es kann sich in einer nucleophilen Substitution Diethylether bilden.

Es kann sich in einer Eliminierung Ethen bilden.

Weiterhin können Schwefelsäureethylester und Schwefelsäurediethylester entstehen.

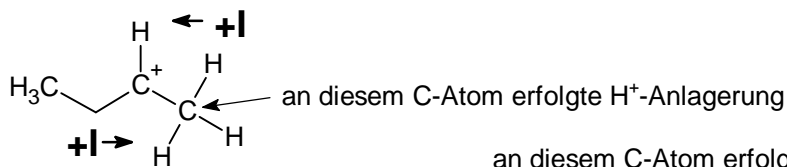
3.4

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

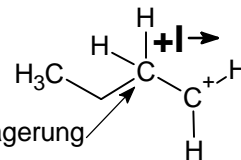


Hintergrund zur Regel von Markovnikov: Der erste Schritt im Mechanismus (elektrophile Addition) ist die Protonierung des Alken zu einem Carbeniumion.

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^- : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{Br}^-$

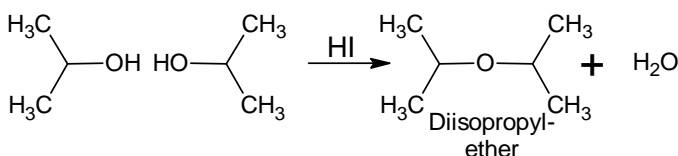
3.5

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.

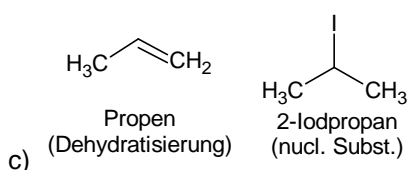
1-Propanol löst sich wegen der polaren OH-Gruppe und des kurzen org. Restes auch gut in H_2O , der Ether hingegen löst sich nur mäßig bis schlecht in H_2O . Die zumindest geringfügige Löslichkeit (immerhin ca. 50 g/L) erklärt sich über H-Brücken, die H_2O -Moleküle zu den Ethermolekülen ausbilden können.

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

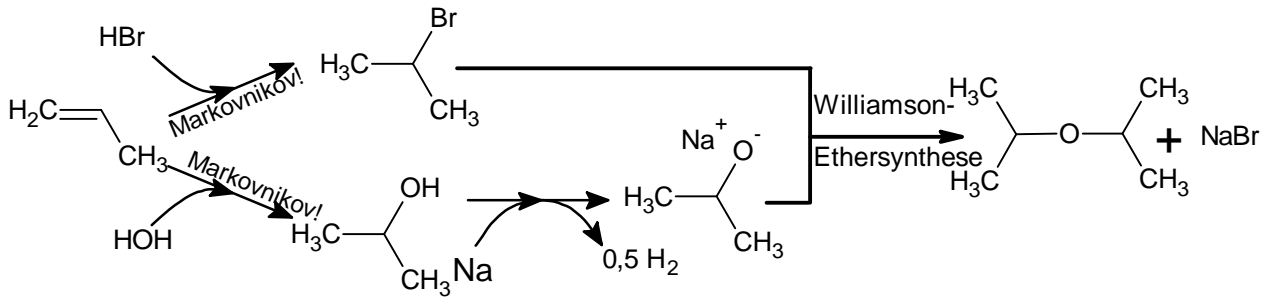
b) siehe U-Unterlagen

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.

3.7



Sdp: Propen < Ether < 2-Propanol (Zwischenprodukt) < Na-Propanolat (Produkt 2)

Propen: Es wirken nur v.d.W-Kräfte

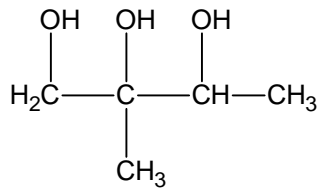
Propylether: Es wirken v.d.W.-Kräfte und Dipol-Dipol-WW permanenter Dipole

2-Propanol: Es wirken v.d.W.-Kräfte und Dipol-Dipol-WW permanenter Dipole und H-Brücken

Na-Propanolat: Es wirken v.d.W.-Kräfte und Dipol-Dipol-WW permanenter Dipole und elektrostatische Anziehungen zwischen Ionen (Salz)

3.8

1.



2-methylbutane-1,2,3-triol