

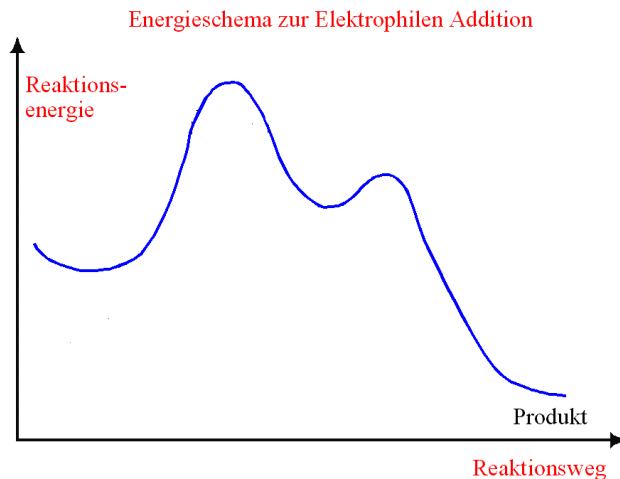
Aufgaben zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Reaktionen

wichtige Fachbegriffe: positive und negative induktive Effekte, elektrophile Addition, Regel von Markovnikov, Eliminierung, cis-trans-Isomerie (Z- und E-Isomerie), π -Komplex, σ -Komplex, homolytische und heterolytische Bindungsspaltung, Hydrierung, Dehydrierung, Halogenierung (z.B. Chlorierung), Dehalogenierung, Hydrohalogenierung (z.B. Hydrobromierung), Dehydrohalogenierung, Hydratisierung, Dehydratisierung

Viele der hier angegebenen Fragen waren Klausuraufgaben vergangener Jahre!

1. Bromierung von Ethen

1.1. Erklären Sie die auftretenden Maxima und Maxima im Energieschema der Bromierung von Ethen.



1.2. Weshalb heißt der lockere Verbund zwischen Brommolekül und Ethenmolekül „ π -Komplex“?

1.3. Definieren Sie die Begriffe „homolytische Bindungsspaltung“ und „heterolytische Bindungsspaltung“.

1.4. 0,005 g einer Substanz mit der molaren Masse $M = 166,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ reagieren mit 0,9 mL Bromlösung der Konzentration $c(\text{Br}_2) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, bis zur bleibenden Braunfärbung. Wie viel Doppelbindungen enthält ein Molekül der Substanz?

2. Weitere Aufgaben zur Nomenklatur, den Reaktionen und der Struktur ungesättigter Verbindungen

2.1. Notieren Sie die einzelnen Schritte des Mechanismus der Chlorierung von Propen über eine elektrophile Addition.

2.2. An Propen wird mit Chlorwasserstoff addiert (ein Beispiel einer **Hydrohalogenierung**)

- Notieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung und die denkbaren Reaktionsprodukte.
- In Wirklichkeit entsteht ausschließlich 2-Chlorpropan. Geben Sie die einzelnen Schritte des Mechanismus an. Beachten Sie, dass hier als reaktiver Übergangszustand kein cyclische Spezies, sondern ein gewöhnliches Carbeniumion (Carbokation) auftritt.
- Warum wird kein 1-Chlorpropan gebildet?

2.3. Addition von Wasser (Hydratisierung) an die Doppelbindung. Hierzu schreibt Wikipedia (leicht verändert): Die Reaktion von Alkenen mit Wasser läuft unter Säurekatalyse ab. Dabei addiert sich im ersten Schritt ein Proton der Säure an die Doppelbindung. Das gebildete Carbokation ist nun ausreichend elektrophil für den nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls. Dieses spaltet nach der Addition ein Proton ab, wodurch der gewünschte Alkohol entsteht. Notieren Sie den passenden Reaktionsmechanismus mit R-CH=CH_2 als Alken.

2.4. Auch an Alkinen können Additionsreaktionen stattfinden. Notieren Sie die Bruttogleichung und den Mechanismus für die *Hydrobromierung* an $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$.

2.5. 2-Brom-2-Methylbutan kann Bromwasserstoff eliminieren. Welche Reaktionsprodukte können daraus entstehen?

2.6. Geben Sie die Brutto-Reaktionsgleichungen an, beschränken Sie sich ggf. auf das Hauptprodukt.

- Vollständige Hydrierung von 1-Chlorbuta-1,3-dien
- Hydratisierung von (2Z)-But-2-en
- Dehydrierung dieses Stoffs liefert 2-Chlor-prop-1-en als Produkt.

2.7. Geben Sie die Brutto-Reaktionsgleichungen für die Hydrobromierung folgender Verbindungen an.

- a) Hex-1-en b) 1-Methyl-cyclohexen c) 2-Methyl-but-2-en

2.8. Formulieren Sie die Strukturformeln und die systematischen Namen von 2 Konstitutionsisomeren und 2 Konfigurationsisomeren zu 2,3-Dichlorbut-2-en.

2.9. Erklären Sie kurz bzw. stichwortartig folgende Fachbegriffe: Radikale, homolytische Bindungsspaltung, heterolytische Bindungsspaltung, Konfiguration, Konformation, Konstitution, Derivate, allgemeine Summenformel, homologe Reihe, VAN-DER-WAALS-Kraft (genau erklären können!)

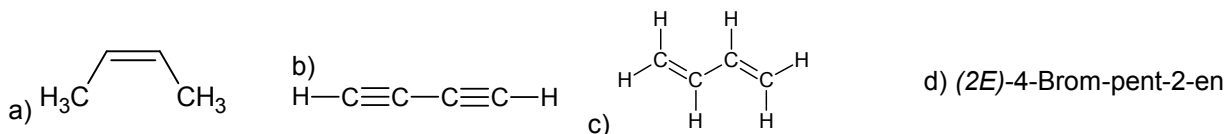
2.10. Durch Reaktion von *trans*-1,2-Dichlor-1-propen mit H₂ (Hydrierung) kann 1,2-Dichlorpropan gewonnen werden.

- a) Notieren Sie die Reaktionsgleichung in Strukturformeln .
b) Welche Masse des Produkts entsteht, wenn 29,96 g *trans*-1,2-Dichlor-1-propen vollständig umgesetzt wird?
Hinweis: *trans*-1,2-Dichlor-1-propen $M(C_3H_4Cl_2) = 110,9699 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(C_3H_6Cl_2) = 112,9857 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.11. Die Dehydrierung einer Substanz führt zur Bildung von Propen.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung in Strukturformeln und nennen Sie den Namen des Reaktionsmechanismus.
b) Beschreiben Sie alle Bindungen die im Produkt enthalten sind (mit sorgfältig beschrifteter Skizze und Text).
c) Wie viel Gramm Propen müssten verbrannt werden, um 10 g CO₂ zu bilden?

2.12 Geben Sie den vollständigen systematischen Namen bzw. bei gegebenem Namen die Strukturformel an.



- e) Ordnen Sie die die Produkte a) bis d) nach zunehmendem rußiger Flamme bei der Verbrennung und begründen Sie kurz.
f) Geben Sie die allgemeine Summenformel für einfache Alkine (das sind solche mit einer C-C-Dreifachbindung) an und entwickeln Sie eine allgemeine Verbrennungsgleichung für die vollständige Verbrennung.

2.13 Ein typisches Produkt beim Cracken ist 2-Methylpropen.

- a) Erläutern Sie kurz, was man unter diesem Verfahren versteht und welche Stoffe hierbei typischerweise anfallen.
b) Beschreiben Sie 2 experimentelle Möglichkeiten mit Reagenzien den ungesättigten Charakter von 2-Methylpropen nachzuweisen und die auftretenden Beobachtungen. Geben Sie zu einer der Nachweismöglichkeiten auch eine Reaktionsgleichung an!
c) 2-Methylpropen kann hydratisiert werden. Notieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung und benennen Sie den Reaktionstyp.
d) Erläutern Sie ausführlich den Mechanismus mit Reaktionsgleichungen und dazugehörigem Text. Beachten Sie hierbei, dass der Ausgangsstoff zu Beginn ein H⁺ anlagert. Erst dann findet die Addition von Wasser statt. Zum Schluss wird ein H⁺ abgespalten.

2.14 Propin

- a) Geben Sie die passende Reaktionsgleichung für die *Bildung* von Propin aus den Elementen an.
b) Erklären Sie mit Skizzen und dazugehörigem Text ausführlich alle Bindungen die im Propin auftreten.
c) Bei wikipedia.de steht unter dem Stichwort Propin: „*Propin kann durch die Dehydrohalogenierung von Dihalogenpropanen oder 2-Halogenpropenen gewonnen werden*“. Suchen Sie sich jeweils ein passenden konkreten Ausgangsstoff aus und geben Sie für beide Möglichkeiten passende Reaktionsgleichungen in Strukturformeln an und benennen Sie jeweils die auftretenden Stoffe.

Musterlösungen – manchmal gibt es aber auch nur Lösungshinweise

Die Angaben sind wie immer ohne Gewähr!

1.1

siehe *Unterrichtsunterlagen*.

Die lokalen Maxima werden auch Übergangszustände genannt. Es handelt sich um kurzfristig auftretende und instabile Stufen die kurzzeitig durchlaufen werden. Die lokalen Minima werden Zwischenprodukte genannt. Ihnen kommt eine gewissen Stabilität zu, denn für ihre Weiterreaktion muss wieder Aktivierungsenergie zugeführt werden.

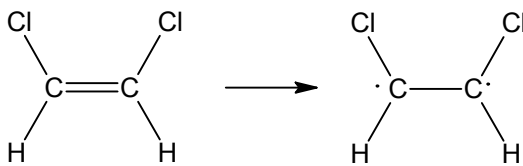
1.2

Hier kommt es zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen dem Brommolekül und der π -Bindung des Ethens. Ein solcher

1.3. **homolytische Bindungsspaltung:** Hier wird eine Atombindung (Elektronenpaarbindung) so geteilt, dass jeder Bindungspartner ein Elektron bekommt. Bei homolytischen Bindungsspaltungen entstehen in der Regel Radikale.

Hier 3 Beispiele:

- $\text{Br}-\text{Br} \rightarrow 2 \text{Br}\cdot$
- $\text{HO}-\text{OH} \rightarrow 2 \text{HO}\cdot$



Die π -Bindung ist schwächer als die σ -Bindung und kann durch hohe Temperaturen relativ leicht homolytisch gespalten werden. In diesem Zustand ist die C-C-Bindung wieder frei drehbar, so dass es zu E/Z-Isomerisierungen kommen kann.

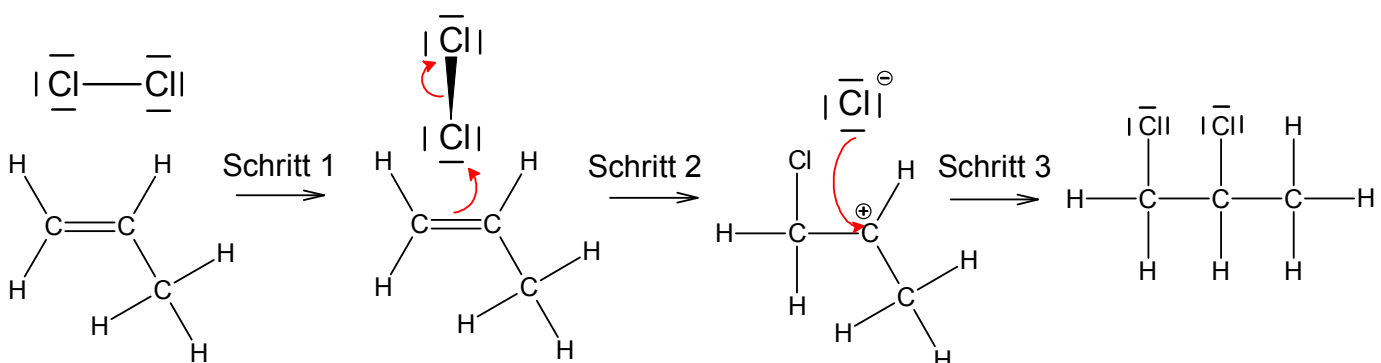
Bei **heterolytischen Bindungsspaltungen** bekommt einer der beiden Bindungspartner (der elektronegravere!) die Bindungselektronen zugeschlagen. So kommt es im Rahmen der elektrophilen Addition zu einer heterolytischen Spaltung des Broms. Bei solchen Spaltungen entstehen in der Regel Ionen.

1.4.

siehe *Unterrichtsunterlagen*

2.1

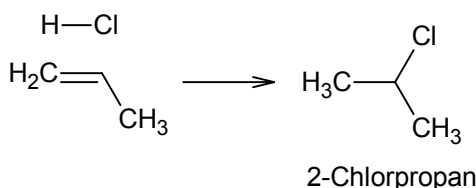
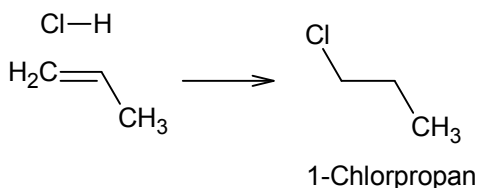
1. Schritt: Das Chlormolekül lagert sich als Elektrophil („elektronenliebendes“ Teilchen) locker an das π -Elektronensystem unter Bildung des π -Komplex. Dabei wird das Chlormolekül polarisiert. **2. Schritt:** Ausgehend vom π -Komplex bildet sich unter heterolytischer Bindungsspaltung der σ -Komplex. Die positive Ladung des Carbokations (so heißen organische Ionen, wenn sie die positive Ladung an einem C-Atom tragen), wird durch den positiven induktiven Effekt der anhängenden Ethylgruppe etwas verringert. **3. Schritt:** Ein Bromid-Ion greift nun das Carbokation an und es entsteht das Endprodukt.



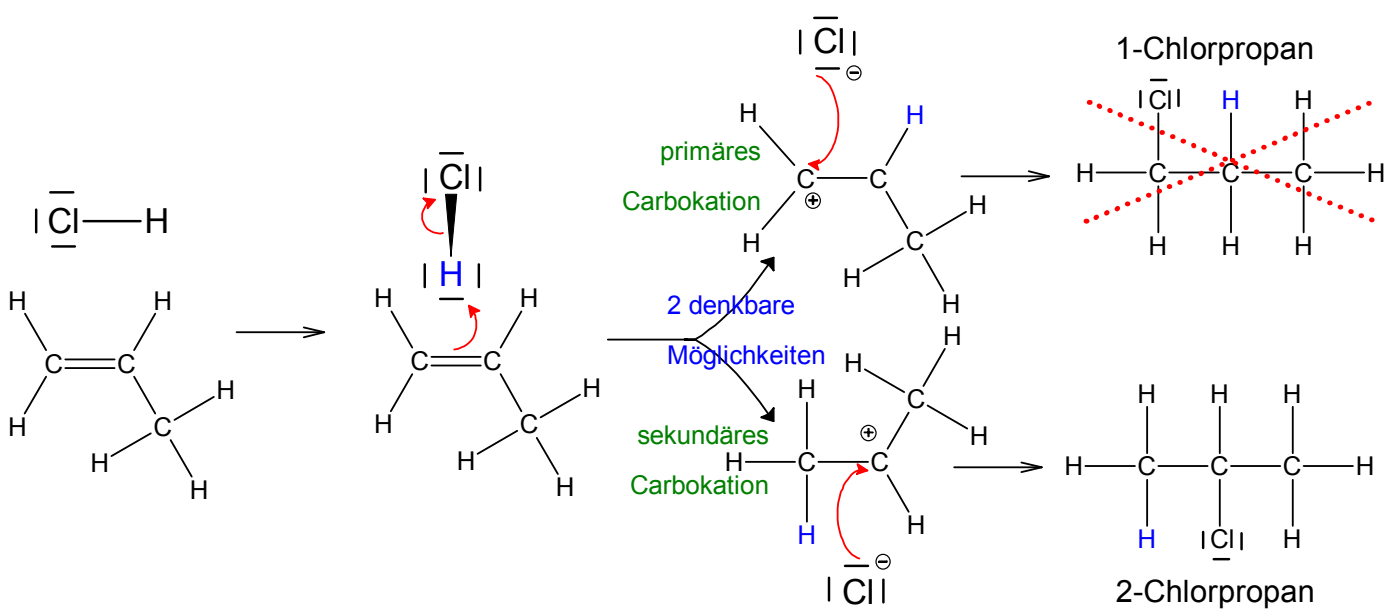
Bitte im Reaktionsmechanismus beachten: Die roten Elektronenpfeile zeigen an, welche Elektronenpaare sich im folgenden Schritt umgruppieren werden. Solche Pfeile gehen stets von Elektronenpaaren aus (freie oder gebundene) und führen immer zu einem Atomsymbol!

2.2

a) Denkbar ist 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan (je nachdem an welchem C-Atom das Cl addiert wird). Hier die Bruttogleichungen in Skelettformeln:



b) + c) Durch den Mechanismus lässt sich erklären, dass die Bildung von 2-Chlorpropan energetisch bevorzugt ist, weil hier ein stabilerer σ -Komplex (Carbokation) als Zwischenprodukt auftritt:



Das sekundäre Carbokation (sekundär deshalb, weil das positiv geladene C-Atom an zwei weitere C-Atome gebunden ist), wird stärker über (+)-I-Effekte stabilisiert: Die anhängenden Methylgruppen schieben Ladungsdichte in Richtung des positiv geladenen C-Atoms und können den dortigen Elektronenmangel etwas kompensieren.

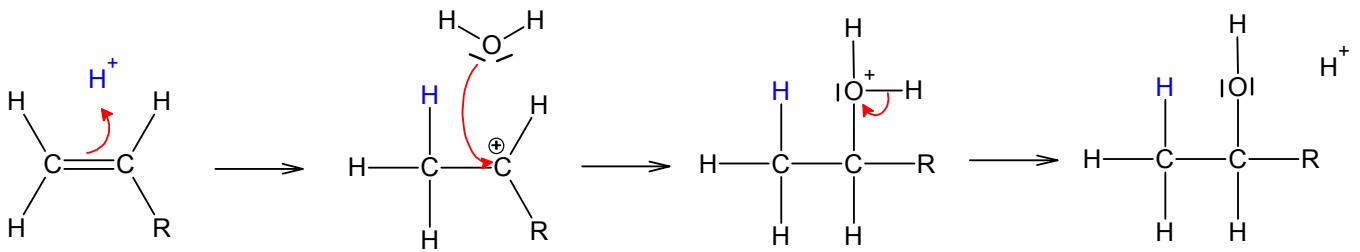
Beim primären Carbokation hängt nur ein Alkylsubstituent an, so dass die Stabilisierung der positiven Ladung durch (+)-I-Effekte geringer ausfällt. Dieses Carbokation ist energiereicher und bildet sich nicht so leicht.

Merke: Sekundäre Carbonkationen sind energieärmer und damit stabiler als primäre Carbokationen. Sie bilden sich deshalb bevorzugter aus.

Die oberen Erläuterungen stellen die Begründung der Markownikow-Regel dar, die besagt, dass bei elektrophilen Additionen häufig das H-Atom des Halogenwasserstoffs an das C-Atom bindet, was schon mehr H-Atome als Bindungspartner besitzt.

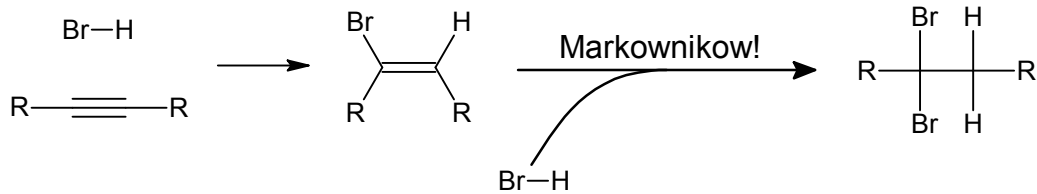
2.3.

Proton = H^+ . Man beachte, dass zu Beginn ein H^+ in die Reaktion eingeht, am Schluss aber wieder ein H^+ gebildet wird. $\Rightarrow H^+$ ist also ein Katalysator, ein Hilfsstoff der in der Reaktion nicht verbraucht wird.

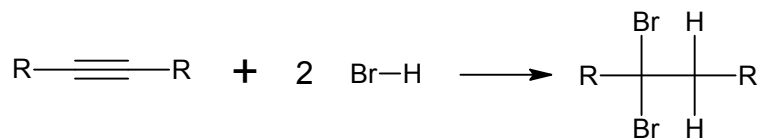


2.4.

siehe auch Unterrichtunterlagen. Reaktionsfolge mit Skelettformeln:



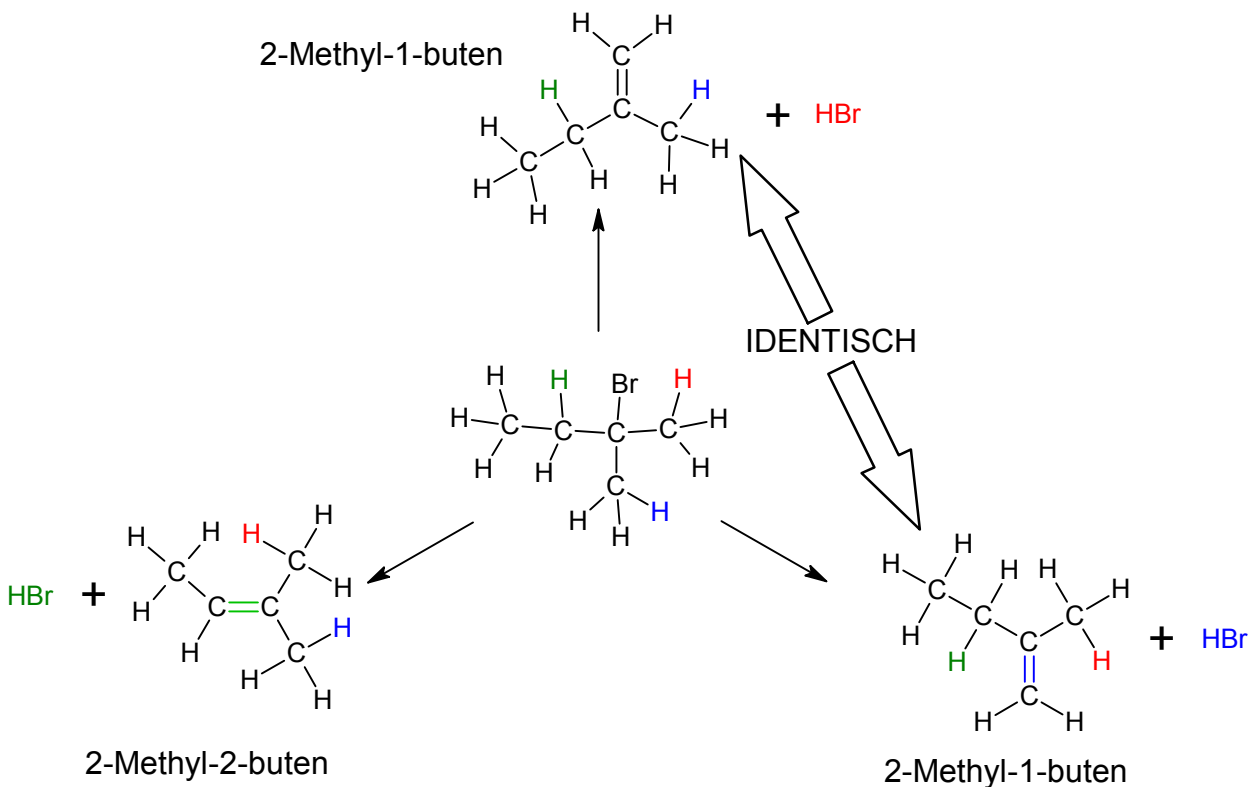
Es ergibt sich also zusammengefasst folgende Bruttogleichung (in Skelettformeln):



Mechanismus: siehe Unterlagen. Analog zu den vorangegangenen Mechanismus-Aufgaben.

2.5

Je nachdem welches H-Atom bei der Eliminierung abgespalten wird, können zwei Produkte entstehen.

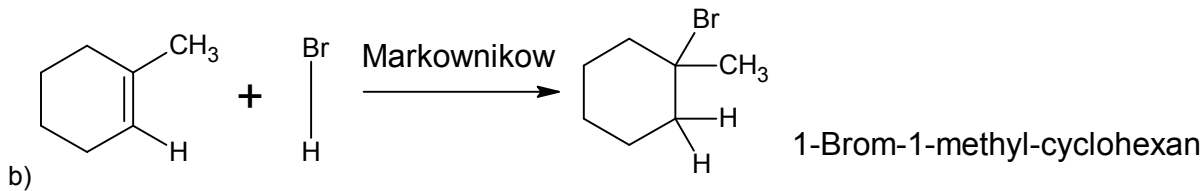


2.6

- Es entsteht 1-Chlorbutan.
- Es entsteht ein n-Butan, das am 2. C-Atom noch eine OH-Gruppe trägt (systematischen Namen müssen Sie noch nicht kennen: 2-Butanol – ein Alkohol)
- Der Ausgangsstoff lautet 2-Chlorpropan.

2.7.

a) Es entsteht hauptsächlich 2-Bromhexan (Markownikow-Produkt!)

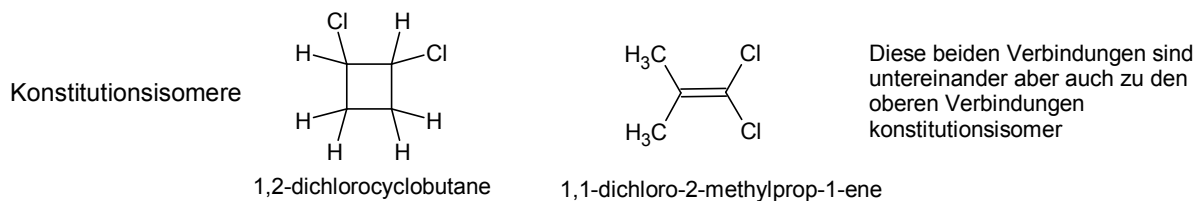
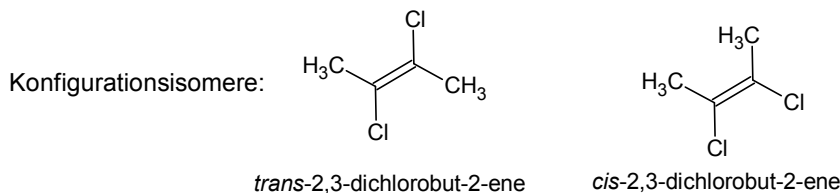


c) Es entsteht hauptsächlich 2-Brom-2-methyl-butan (Markownikow-Produkt).

2.8.

Konstitutionsisomere sind Verbindung mit unterschiedlicher Art der Verknüpfung (Konstitution), d.h. mit unterschiedlicher Atomabfolge. Konstitutionsisomere haben (nur) dieselbe Summenformel. Häufig ist die chemische Verwandtschaft sehr gering. z.B. 1,1-Dichlor-2-Methylprop-1-en und 1,2-Dichlorcyclobutan (*Strukturformeln siehe unten*).

Konfigurationsisomere besitzen die selbe Konstitution, also dieselbe Art der Verknüpfung, aber unterschiedliche räumliche Orientierung (Konfiguration). Beispiel: *trans*-2,3-Dichlorbut-2-en und *cis*-2,3-Dichlorbut-2-en.



2.9.

Radikale: Moleküle oder Atome mit unpaaren Elektronen. Diese Teilchen sind dann meist sehr reaktiv, d.h. sie suchen einen Reaktionspartner um ihr Elektronendefizit wieder auszugleichen. Beispiel: Chlorradikale (siehe oben: Aufgabe zur radikalische Substitution).

homolytische Bindungsspaltung: Eine Elektronenpaarbindung wird so gespalten, dass beide Bindungspartner ein Elektron bekommen. So entstehen Radikale. z.B. $\text{Br-Br} \rightarrow 2 \text{Br}\cdot$

heterolytische Bindungsspaltung: Eine Elektronenpaarbindung wird so gelöst, dass ein Bindungspartner beide Bindungselektronen erhält. Dies ist meist dann der Fall, wenn ein Bindungspartner elektronegativer als der andere ist, so dass er die Bindungselektronen stärker zu sich zieht. Bsp: $\text{H-Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Durch die heterolytische Bindungsspaltung entstehen in der Regel Ionen.

Konfiguration: Räumlicher Bau eines Moleküls ohne Berücksichtigung der verschiedenen räumlichen Anordnungen, die nur durch Rotation um Einfachbindungen zustande kommen. Moleküle mit gleicher Konstitution aber unterschiedlicher Konfiguration werden *Konfigurationsisomere* genannt. Zur gegenseitigen Umwandlung von Konfigurationsisomeren müssen Elektronenpaarbindungen getrennt und neu gebildet werden, weswegen die zwischen ihnen existierende Energiebarriere ziemlich groß ist. Konfigurationsisomere sind daher isolierbar. Typisches Beispiel für Konfigurationsisomere sind *cis/trans*-Isomere (*Z/E*-Isomere).

Konformation: Räumliche Anordnung von Atomen oder Atomgruppen eines Moleküls die durch Rotation um Einfachbindungen entstehen und sich nicht zur Deckung bringen lassen. Von einem Molekül existieren unendlich viele Konformationen, die nur um einen beliebig kleinen Bruchteil um eine Einfachbindung verdreht vorliegen. Entsprechen einzelne Konformationen einem Energieminimum (z.B. gestaffelte Konformation) oder einem Energiemaximum (z.B. ekliptische Konformation) so redet man von *Konformationsisomeren* (*Konformeren*). Die

Energiebarriere zwischen verschiedenen Konformationsisomeren in der Regel so klein, dass eine Isolierung voneinander nicht möglich ist. Typisches Beispiel sind die Sesselform und die Wannenform bei Cyclohexan.

Konstitution: Bezeichnung für die unverwechselbare und für jede Verbindung charakteristische Verknüpfung der Atome bzw. Atomgruppen im Molekül, ohne dass räumliche Bauunterschiede berücksichtigt werden. Moleküle mit derselben Summenformel aber unterschiedlicher Konstitution werden als *Konstitutionsisomere* bzw. als *Strukturisomere* bezeichnet.

Derivate: Abkömmlinge einer chemischen Verbindung, die sich in ihrer Konstitution nur relativ geringfügig von der Stammverbindung unterscheiden (z.B. Einbau von Fremdatomen etc.). Beispiel: 2-Bromhexan ist ein *Derivat* des n-Hexans. Derivate entstehen durch chemische Modifizierung, d.h. chemischen Reaktionen, aus der Stammverbindung.

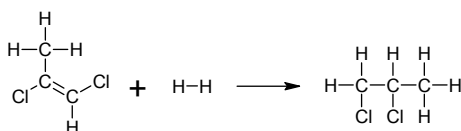
allgemeine Summenformel: Für eine Substanzklasse allgemeingültige Summenformel. z.B. C_nH_{2n} für Cycloalkane (n: natürliche Zahl: n = 1,2,3 ...)

homologe Reihe: Gruppen von chemisch verwandten, das heißt sich nur durch ein Kettenglied unterscheidende Verbindungen, für die man eine *allgemeine Summenformel* angeben kann. So bilden gesättigte Kohlenwasserstoffe eine homologe Reihe, deren Reihenglieder (z.B. C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12}) sich jeweils nur durch eine CH_2 -Gruppe unterscheiden. Die allgemeine Summenformel lautet in dem Fall: C_nH_{2n+2}

van-der-Waals-Kräfte: siehe Schulbuch Chemie.

2.10

a)



b) 1.: Zuerst rechnen wir die Stoffmenge an 1,2-Dichlorpropen aus. 2.: Mit dem Koeffizientenverhältnis 1:1 kommt man darauf, dass die gleiche Stoffmenge an 1,2-Dichlorpropan entsteht. 3.: Am Schluss wird diese Stoffmenge in die Masse umgerechnet und auf eine vernünftige Zahl an Nachkommastellen gerundet.

$$\text{Zu 1: } n(\text{Dichlorpropen}) = \frac{m(\text{Dichlorpropen})}{M(\text{Dichlorpropen})} = \frac{29,96 \text{ g}}{110,9699 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,269983 \text{ mol}$$

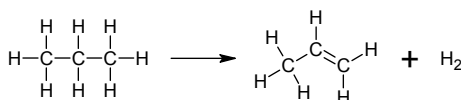
Zu 2: Aus dem 1:1-Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung folgt: $n(1,2\text{-Dichlorpropen}) = n(1,2\text{-Dichlorpropan})$. Für jedes eingesetzte Dichlorpropen-Molekül entsteht genau ein Dichlorpropan-Molekül. Wenn 0,269983 mol 1,2-Dichlorpropen eingesetzt wurden, entstehen $n(1,2\text{-Dichlorpropan}) = 0,269983 \text{ mol}$.

Zu 3: Umrechnung in eine Masse:

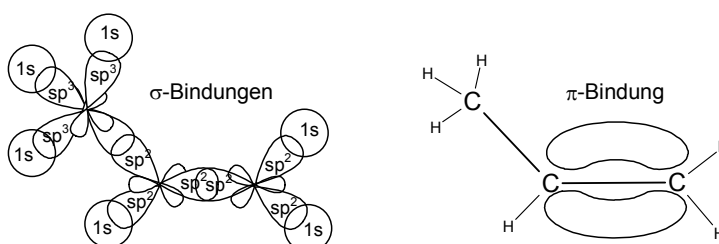
$$m(\text{Dichlorpropan}) = n(\text{Dichlorpropan}) \cdot M(\text{Dichlorpropan}) = 0,269983 \text{ mol} \cdot 112,9857 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 30,5 \text{ g}$$

2.11

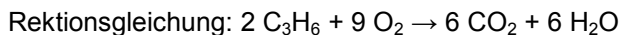
a) Es handelt sich um eine Eliminierung ausgehend von Propan.



b)



c)



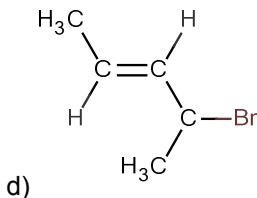
$$n(\text{CO}_2) = \frac{10\text{g}}{44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,22722\text{mol}$$

Wegen dem 1:6-Verhältnis muss drei mal weniger Propan eingesetzt werden. $\Rightarrow n(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,22722 \text{ mol} : 3 = 0,07574 \text{ mol}$

Umrechnung in die Masse: $m(\text{C}_3\text{H}_6) = n(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot M(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,07574 \text{ mol} \cdot 42,07 \text{ g/mol} \approx 3,2 \text{ g}$

2.12

- a) cis-2-Buten
- b) 1,3-Butadien
- c) 1,3-Butadien



e) steigender Rußgehalt: a) < c) < b) d): kann nicht eindeutig eingeordnet werden

Grund: Je höher der C-Anteil der org. Verbindung, desto rußiger die Flamme (da nicht genug O_2 am Reaktionsherd zur Verfügung steht)

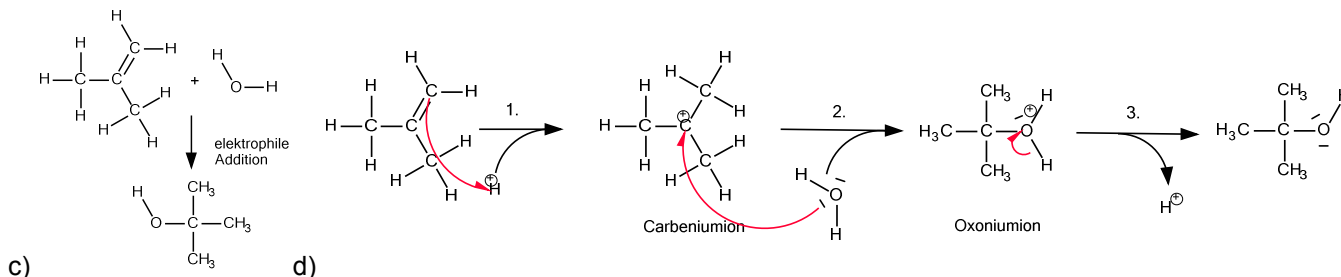
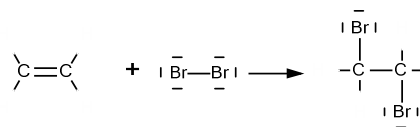
f) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + \frac{2n-2}{4} \text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + \frac{2n-2}{2} \text{H}_2\text{O}$ oder einfacher: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + 1,5n - 0,5 \text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + n - 1 \text{H}_2\text{O}$

2.13

a) Beim Cracken werden längere Kohlenwasserstoffe zu kürzeren KW umgesetzt. Dabei fallen neben H_2 auch ungesättigte kürzere KW an.

b) Nachweis durch Reaktion mit Bromwasser. Eine Entfärbung des Bromwassers deutet auf Doppelbindungen hin.

Nachweis durch die BAEYER-Probe: Bei Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen färbt sich die schwach violette Kaliumpermanganat-Lösung braun.

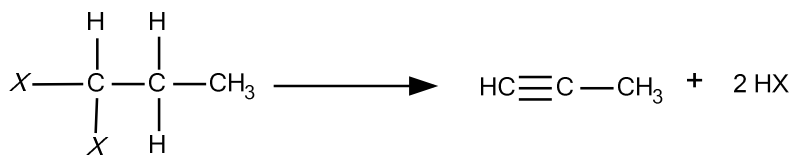


Zu 1: Zuerst wird ein H^+ -Ion angelagert. Dabei ist zu beachten, dass das H-Atom am endständigen C-Atom zu liegen kommt. Die positive Ladung entsteht dadurch am mittleren (tertiären) C-Atom. Der Ladungsmangel des C-Atoms wird durch die drei anhängenden Methylgruppen durch positive induktive Effekte verkleinert. Ein solches tertiäres Carbeniumion ist also ziemlich energiearm und seine Bildung begünstigt. **Zu 2:** Nun wird ein H_2O -Molekül addiert. Dadurch entsteht ein Oxoniumion (so heißen alle Ionen mit positiv geladenem Sauerstoffatom). **Zu 3:** Das Oxoniumion spaltet ein H^+ -Ion ab, wobei das Endprodukt gebildet wird. Das beim 1. Schritt benötigte H^+ -Ion wird also an dieser Stelle wieder regeneriert. H^+ ist damit ein Katalysator bei dieser Reaktion: Ein Hilfsstoff der die Reaktion beschleunigt aber nicht verbraucht wird.

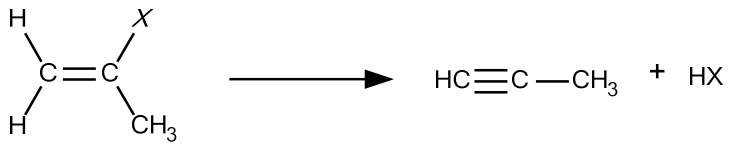
2.14



b) Dehydrohalogenierung ist die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus einer Verbindung:



Dihalogenpropan



2-Halogenpropen

c) Bitte beschriften Sie die unten angegebenen Orbitale mit sp -HO, sp^3 -HO, $2s$ -AO, $2p$ -AO und markieren Sie alle σ -Bindungen und alle π -Bindungen:

