

Organische Chemie 2

Inhaltsverzeichnis

Sie kennen alle Karteikärtchen zum Thema	2
Sie kennen vier Grundtypen von Reaktionen mit ihren Mechanismen (S. 239) mit aliphatischen, organischen Stoffen und können ausgehend von wenigen Grundchemikalien, einfache organische Stoffe „massschneidern“	2
Sie können verschiedene Synthesewege für einfache organische Stoffe entwickeln.....	3
Sie können die Produkte abschätzen, die sich bei einer S_N -Reaktion bilden, und den Reaktionsverlauf (Darst. 1) angeben (Buch S. 238/239)	3
Sie haben eine Idee, wie man die groben Mengenverhältnisse von Nebenprodukten abschätzt.....	4
Sie können bei gegebenen Edukten die Produkte angeben bei einer beliebigen S_N -Reaktion (Buch S. 242/243), einer Elimination (Buch S. 248) oder Addition (s. Buch S. 258/259; Markownikow).....	5
Sie kennen die Oxidation von Alkoholen (Grundlagenfach oder Buch S. 264/253)	7
Sie kennen folgende Aromaten: Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol	7
Sie kennen einige wichtige Reaktionen mit aromatischen, organischen Stoffen mit ihren Mechanismen (s. Buch S. 284/285)	8
Sie kennen den Reaktionstyp Sulfonierung/Nitrierung/Alkylierung und Folgeprodukte die sich daraus gewinnen lassen (Buch S. 284/285)	8
Sie können allgemein angeben, welche Reaktionsprodukte bei einer S_E entstehen	9
Sie wissen, wieso ein aromatisches System aktiviert/desaktiviert ist, wenn Substituenten vorhanden sind	9
Sie wissen, welche Produkte bei der 2. Substitution von Aromaten entstehen (Buch S. 292/293).....	9
Sie können alle gemachten Versuche detailliert beschreiben	11

Info

Es besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit. Jede Haftung wird abgelehnt.
[Creative Commons Namensnennung-Keine kommerzielle Nutzung 3.0 Lizenz.](#)



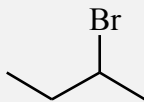
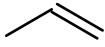
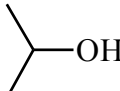
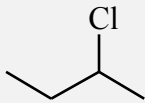
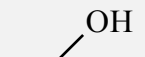
Lernteil

Im Buch hat es auf der Seite 253/255/297 eine gute Zusammenfassung.

Sie kennen alle Karteikärtchen zum Thema.

dito

Sie kennen vier Grundtypen von Reaktionen mit ihren Mechanismen (S. 239) mit aliphatischen, organischen Stoffen und können ausgehend von wenigen Grundchemikalien, einfache organische Stoffe „massschneidern“

REAKTIONS-TYP	ORGANISCHER GANGSSTOFF: (STOFFGRUPPE/BSP.)	AUS-REAKTIVES TEILCHEN / REAKTIONSBEDING-UNGEN: (STOFFGRUPPE/BSP.)	PRODUKT(E): (STOFFGRUPPE/BSP.)	DEFINITION & MECHANISMUS VON DEN KARTEI-KÄRTCHEN
S_R	Stoffgruppe: Alkane Bsp. (Butan): 	$Br_2 \rightarrow 2 Br \cdot$ oder analog für: Cl_2 Solche Teilchen heissen: Radikale	Stoffgruppe: Halogenalkane Bsp.: 1- oder 2-Brombutan  + HBr	Radikalische Substitution: Alkan $\rightarrow$ Halogenalkan + Halogenwasserstoff. Substitution an einem sec. bzw. tert. C ca. 4 bzw. 5 mal häufiger als an einem prim. C. • Halogene (Licht) $\rightarrow$ Radikale • Radikal nimmt H auf $\rightarrow$ Alkylradikal Alkylradikal + Halogen $\rightarrow$ Halogenalkan + Halogenradikal $\rightarrow$ Kettenreaktion
A_E	Stoffgruppe: Alkene Bsp. (Propen): 	Elementgruppe der Halogene ($Cl_2, Br_2 \rightarrow$ Elektrophil) oder Säuren (geben H^+ ab): z.B.: HCl HF, HBr, HI, H₂SO₄, H₂O, NH₃ aber auch die sehr spezielle Säure H ₂ !	Stoffgruppe: -DiHalogenAlkane - (Mono) HalogenAlkane -Alkohole/Amine Bsp.: 1- oder 2- Propanol 	Elektrophile (neg. Ladung suchend) Addition: kl. polare Moleküle (inkl. H ₂) werden an Doppelbindungen addiert. Meist Addition von H ⁺ , das entstehende C ⁺ addiert dann den neg. Rest.
E	Stoffgruppe: Halogenalkane  Bsp.: 2-Chlorbutan Stoffgruppe: Alkohole 	Reaktionsbedingungen: Hitze und H ⁺ als Katalysator Abgespalten werden können: kleine, polare Moleküle, wie z.B.: - H ₂ O - NH ₃ - HCl, HBr, HI	Stoffgruppe: Alkene  Bsp.: Buten Stoffgruppe: Alkene 	Abspaltung von kleinen polaren Molekülen (inkl. H ₂) unter Ausbildung einer Doppelbindung. (Gegenteil: A _E) H ⁺ meist als Kat.: • H⁺ dockt an polare Gruppe, Mole-

	Bsp.: Ethanol	aber auch das spezielle unpolare Molekül H_2!	Bsp.: Ethen	kül wird abgespal- ten. Stabilisierung durch Abspaltung von H^+ und Bildung einer Doppelbindung
S_N	Stoffgruppen: - Alkohole - Halogenalkane - Allg. polare Gruppen Allgemeines Bsp.: $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \text{---} X$	Anionen der Halogene: F^-, Cl^-, Br^-, I^- Stark polare Moleküle: H_2O, NH_3 Starke Basen: OH^-, NH_2^-	Mit Chlorid-Ionen (Cl^-): $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \text{---} Cl$ Mit Hydroxid-Ionen (OH^-): $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \text{---} OH$	Nukleophile (pos. Ladung suchend) Substitution: polar gebundene Gruppen werden durch neg. Ionen oder neg. polarisierten Grup- pen ersetzt. Neg. Ion/neg. pola- risiertes Atom (=Nukleophil) greift mit einem freien e- Paar das positiv polarisierte C an und verdrängt die polare Gruppe als neg. Ion (ev. noch Folgereaktionen)

Sie können verschiedene Synthesewege für einfache organische Stoffe entwickeln

?

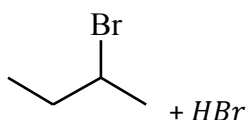
Sie können die Produkte abschätzen, die sich bei einer S_R -Reaktion bilden, und den Reaktionsverlauf (Darst. 1) angeben (Buch S. 238/239)

Produkte

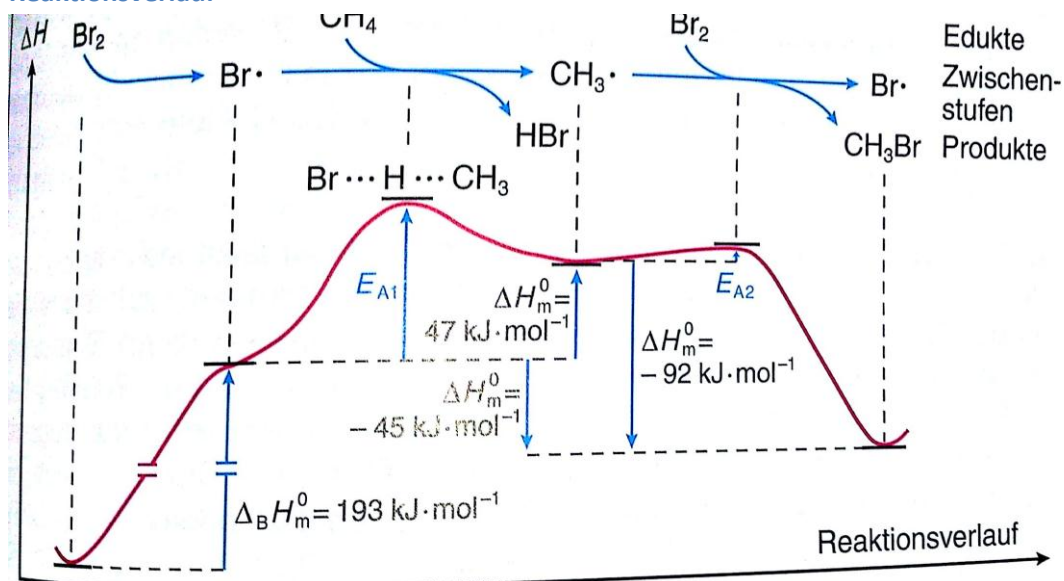
Stoffgruppe:

Halogenalkane

Bsp.: 1- oder 2-
Brombutan



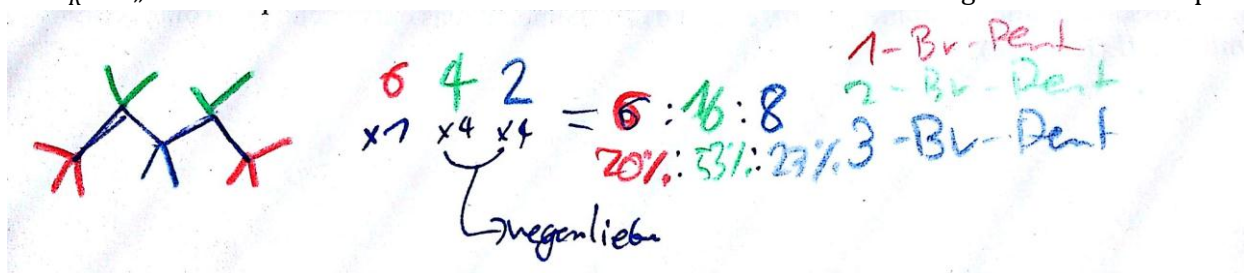
Reaktionsverlauf



Sie haben eine Idee, wie man die groben Mengenverhältnisse von Nebenprodukten abschätzt¹

Zur Abschätzung der Mengenverhältnisse sind vor allem folgende Angaben hilfreich:

- 2. Substitution: Präferenz für ortho, meta oder para durch Ersts substituenten
 - › „+M Substituenten: dirigieren in ortho/para-Stellung // -M Substituenten: dirigieren in meta-Stellung“
 - › Bei einem Ersts substituenten, der nach ortho und para dirigiert, könnte man erwarten, dass zwei Drittel ortho- und ein Drittel para-Disubstitutionsprodukt entstehen. Dieses theoretische ortho/para-Verhältnis wird jedoch kaum erreicht. Infolge sterischer Hinderung sinkt der Anteil des O-Produktes, wenn der Ersts substituent an Größe zunimmt. Voluminöse Zweit-substituenten haben die gleiche Wirkung. Außerdem entstehen immer geringe Mengen des meta-Produktes.
- Bei S_R ist „Substitution an einem sec. bzw. tert. C ca. 4 bzw. 5 mal häufiger als an einem prim. C.“

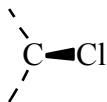


¹ Empfohlene Übungen S. 238: A1, A5
Version 1.0a vom 24.03.2013

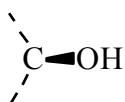
Sie können bei gegebenen Edukten die Produkte angeben bei einer beliebigen S_N -Reaktion (Buch S. 242/243), einer Elimination (Buch S. 248) oder Addition (s. Buch S. 258/259; Markownikow)²

 S_N -Reaktion

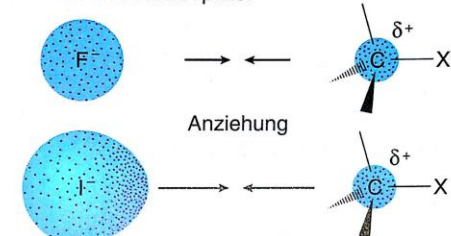
Mit Chlorid-Ionen (Cl^-):



Mit Hydroxid-Ionen (OH^-):

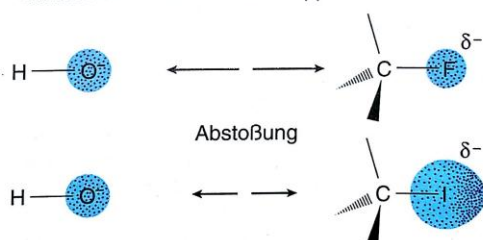


Einfluss des Nucleophils:



Je größer die Polarisierbarkeit ist, desto leichter greift ein Teilchen an.

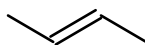
Einfluss der austretenden Gruppe:



Je größer die Polarisierbarkeit ist, desto leichter tritt ein Teilchen aus.

Elimination

Stoffgruppe:

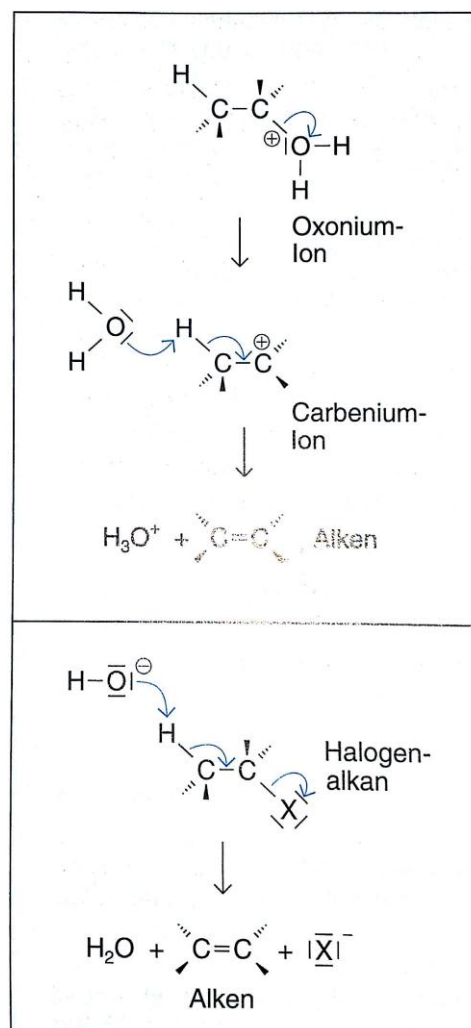
Alkene

Bsp.: Buten

Stoffgruppe:

Alkene

Bsp.: Ethen



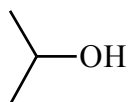
² Empfohlene Übungen S. 248: A1; S. 256: A1; S. 258: A5; S. 259: A1; Für alle R-Typen: Ü_Synthesewege auf V:/Verteiler/bsh/SPF/OCII)

Addition

Stoffgruppe:

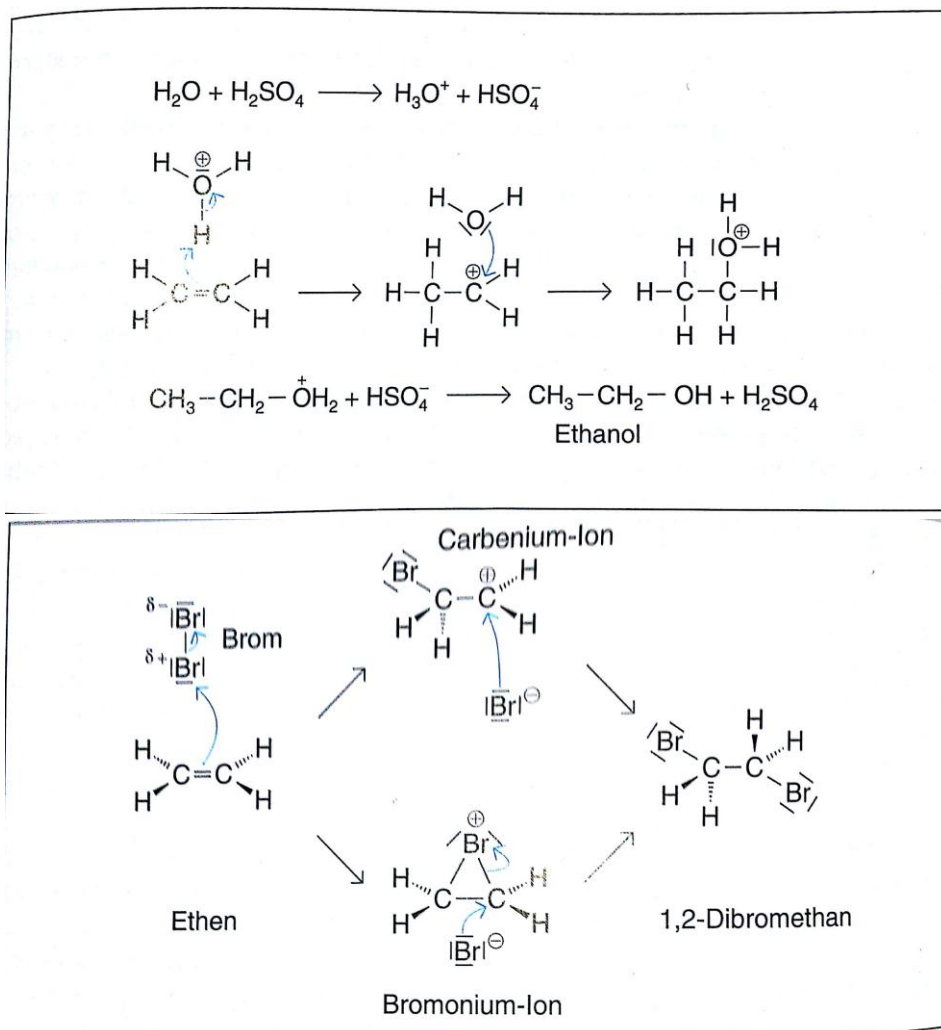
- **DiHalogenAlkane**
- (Mono)**HalogenAlkane**
- **Alkohole/Amine**

Bsp.: 1- oder 2- Propanol



Regel von Markownikow:

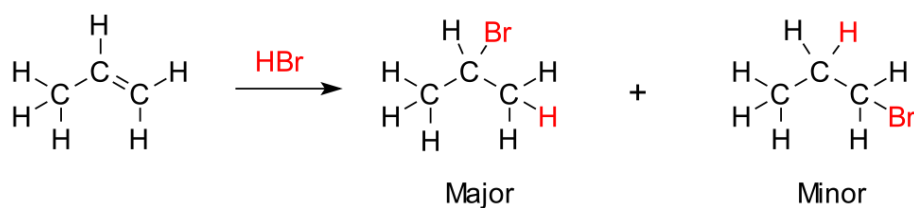
“Bei der Addition von Halogenwasserstoff-Molekülen an asymmetrische Alken-Moleküle wird das Wasserstoff-Atom an das Kohlenstoff-Atom angelagert, das bereits die meisten Wasserstoff-Atome besitzt.“



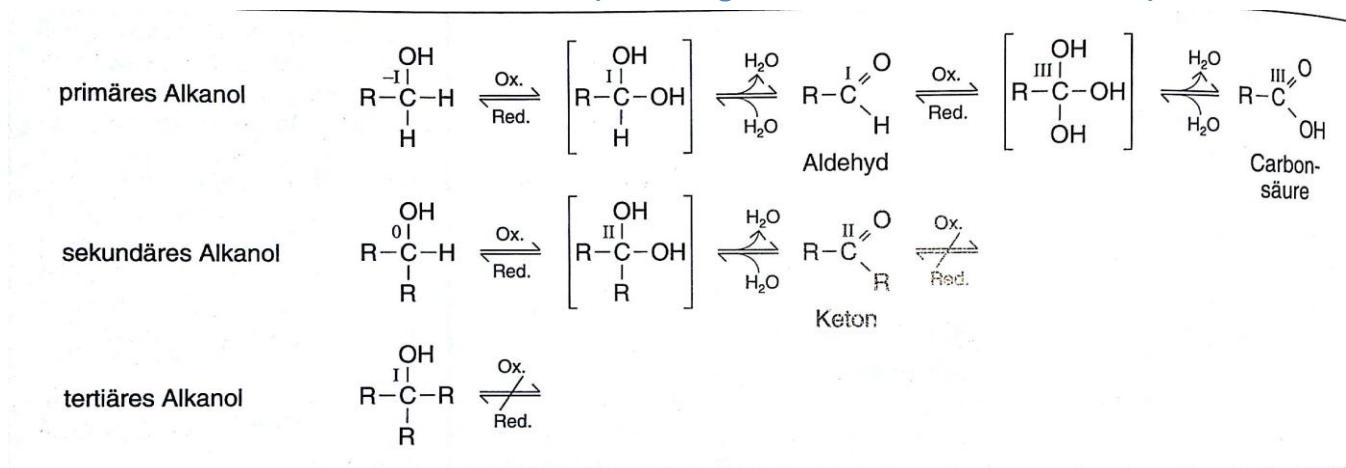
Markownikow

3

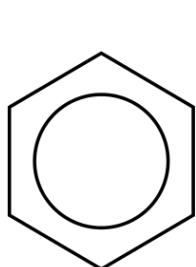
:



Sie kennen die Oxidation von Alkoholen (Grundlagenfach oder Buch S. 264/253)

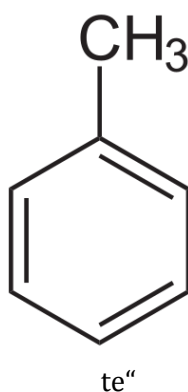


Sie kennen folgende Aromaten: Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol



Benzol

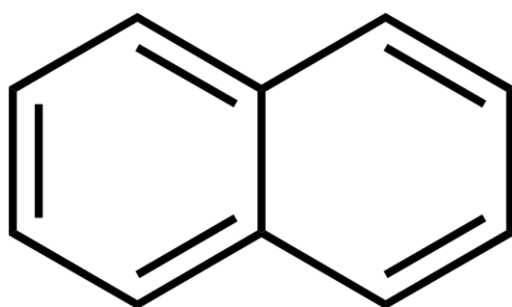
- „Benzol ist ein planares Molekül, bei dem die Kohlenstoffatome alle sp²-hybridisiert sind.“
- Mesomerie-Effekt
- Delokalisierung



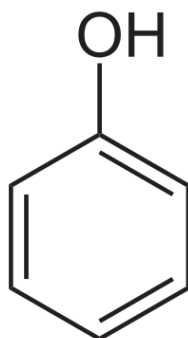
Toluol

- „Da Toluol relativ reaktions-träge ist, laufen elektrophile Substitutionsreaktionen an ihm nur relativ langsam ab. In Gegenwart eines geeigneten Katalysators kann die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich gesteigert werden (siehe KKK-Regel). Es entstehen bevorzugt *para*- und *ortho*-substituierte Produkte“

Naphthalin

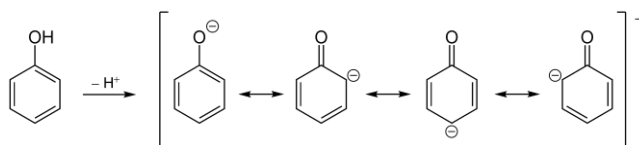


Phenol



„Die Hydroxy-Funktion zeigt, besonders im deprotonierten Zustand, einen ausgeprägten +M-Effekt [...] [dadurch] wird Phenol sehr leicht elektrophil angegriffen. Der Angriff erfolgt bevorzugt in *ortho*- und *para*-Position zur Hydroxy-Gruppe. Wegen des elektronenschiebenden Charakters der Hydroxy-Gruppe ist Phenol etwa tausendmal reaktiver

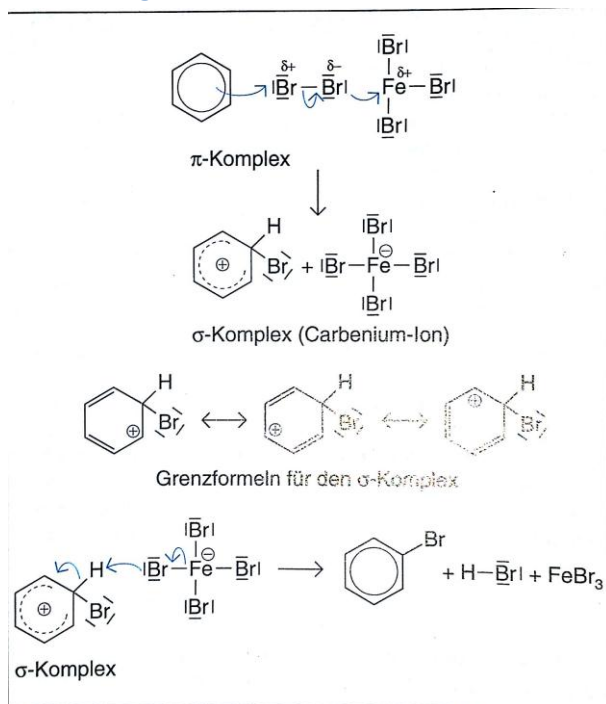
als Benzol.“



Sie kennen einige wichtige Reaktionen mit aromatischen, organischen Stoffen mit ihren Mechanismen (s. Buch S. 284/285)⁴

Sie kennen den Reaktionstyp Sulfonierung/Nitrierung/Alkylierung und Folgeprodukte die sich daraus gewinnen lassen (Buch S. 284/285)⁵

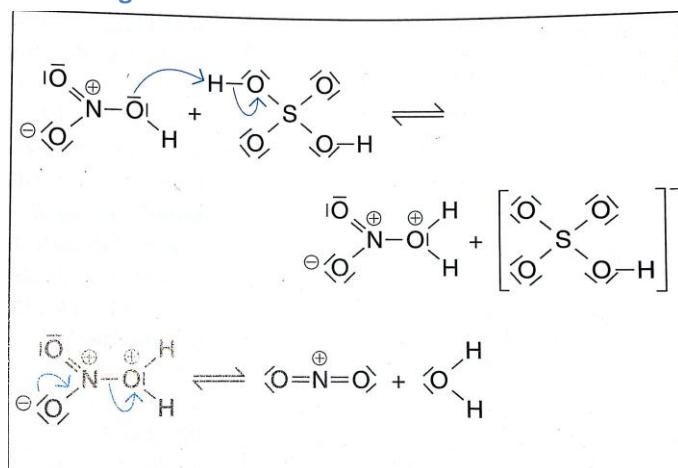
Bromierung



Durch Wechselwirkung der π -Elektronen des Benzol-Moleküls mit dem Brom-Molekül bildet sich zunächst ein π -Komplex. Eisen(III)-bromid wirkt stark polarisierend auf die $Br-Br$ -Bindung. Dadurch wird die Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, die heterolytische Spaltung der $Br-Br$ -Bindung, gesenkt. Dabei entstehen ein Carbenium-Ion und ein $FeBr_4^-$ -Ion. Im Carbenium-Ion ist das Brom-Atom durch eine σ -Bindung an das Kohlenstoff-Atom gebunden, man spricht daher von einem σ -Komplex. Die positive Ladung ist innerhalb des Ringes über fünf C-Atome delokalisiert, der σ -Komplex wird dadurch stabilisiert.

Das Carbenium-Ion reagiert anschließend unter Abgabe eines Protons mit dem $FeBr_4^-$ -Ion. Dabei entstehen Brombenzol und Bromwasserstoff, der Katalysator Eisen(III)-bromid wird zurückgebildet.

Nitrierung



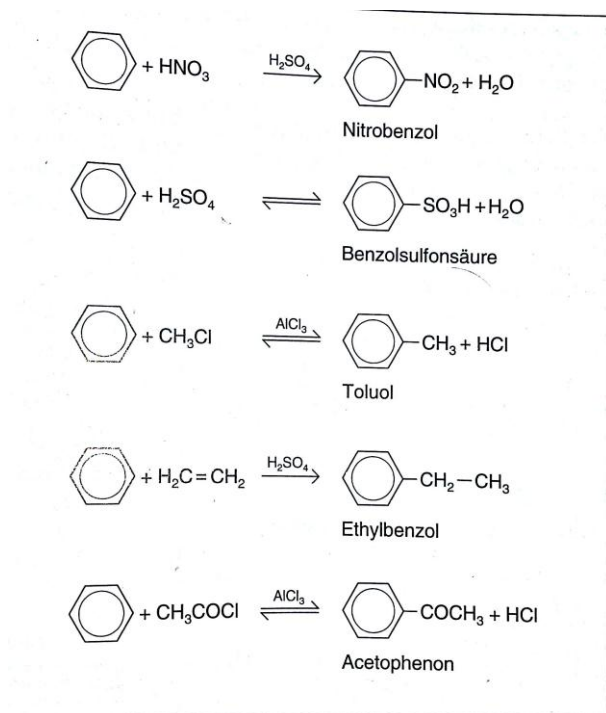
Mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (Nitrier-säure) reagiert Benzol zu Nitrobenzol. Bei dieser Nitrierung wird ein Wasserstoff-Atom des Benzol-Moleküls durch die Nitro-Gruppe ($-NO_2$) ersetzt. Auch diese Reaktion verläuft als elektrophile Substitution. Als elektrophiles Teilchen wirkt ein Nitronium-Ion (NO_2^+). Es bildet sich durch Wasserabspaltung aus einem portionierten konzentrierte Schwefelsäure erleichtert die Reaktion; sie reagiert als Säure und bindet das frei werdende Wasser. Nach der Bildung des π -Komplexes zwischen dem Benzol-Molekül und dem Nitronium-Ion entsteht im

geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der σ -Komplex. Der aromatische Zustand wird wieder hergestellt, indem das Proton vom Carbenium-Ion auf ein Hydrogensulfat-Ion übergeht. Es entsteht Nitrobenzol, eine gelbliche Flüssigkeit. Nitrobenzol hat einen angenehmen Geruch nach Bittermandeln, ist aber sehr giftig.

Sulfonierung

⁴ Siehe nächstes Lernziel

⁵ Empfohlene Übungen auf S. 285 A1-A2



Mit rauchender Schwefelsäure reagiert Benzol zu Benzolsulfonsäure. Formal wird bei dieser Substitution ein Wasserstoff-Atom durch die Sulfonsäure-Gruppe ($-SO_3H$) ersetzt. In rauchender Schwefelsäure sind Schwefeltrioxid-Moleküle gelöst. Durch Protolyse mit Schwefelsäure-Molekülen können sie zu HSO_3^+ -Ionen reagieren. Die HSO_3^+ -Ionen greifen mit ihrem positivierten Schwefel-Atom den Benzol-Kern elektrophil an. Nach Ausbildung des π -Komplexes entsteht dann ein Carbenium-Ion. Gibt dieser σ -Komplex ein Proton ab, so bildet sich das Benzolsulfonsäure-Molekül. Im Gegensatz zu Halogenierung und Nitrierung verläuft die Sulfonierung reversibel.

Alkylierung/Friedel-Crafts-Reaktionen

Mit Aluminiumchlorid als Katalysator können auch Alkylhalogenide mit Benzol reagieren. Aus Benzol und Chlormethan entsteht durch eine elektrophile Substitution Toluol. Bei einer solchen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung wird die polare C—Cl-Bindung durch den Katalysator weiter polarisiert. Das

positivierte C-Atom bildet dann mit dem Benzol-Molekül den π -Komplex. Der weitere Reaktionsverlauf entspricht dem der Halogenierung. Anstelle von Alkylhalogeniden lassen sich auch Alkene zur Alkylierung von Benzol verwenden. Durch Protonierung mit Schwefelsäure entstehen stark elektrophile Carbenium-Ionen. Die Reaktion zwischen Benzol und Ethen führt zu Ethylbenzol, das durch Dehydrierung in Styrol überführt wird. Aus diesem stellt man durch Polymerisation Polystyrol her.

Sie können allgemein angeben, welche Reaktionsprodukte bei einer S_E entstehen

Definition & Mechanismus von den Karteikärtchen

Elektrophile Substitution:

Ersatz von H-Atomen in einem aromatischen System durch *elektrophile* Teilchen.

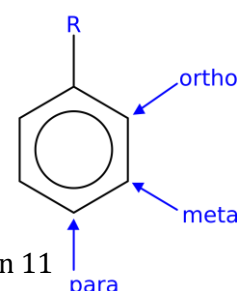
- Erzeugung eines Elektrophils
- Anlagerung des Elektrophils in das Aromat. System
- Stabilisierung/Wiederherstellung des aromat. Systems durch H^+ -Abgabe.

Sie wissen, wieso ein aromatisches System aktiviert/desaktiviert ist, wenn Substituenten vorhanden sind

- Bei einer 2. Substitution mit einem Br^+ ist im Vergleich zu Ersts Substituent NO_2^- der Ring mit dem Ersts Substituent OH^- weil:
 - › Mehr e^- vorhanden sind
 - › Das Br^+ positiv geladen ist und dadurch e^- benötigt

Sie wissen, welche Produkte bei der 2. Substitution von Aromaten entstehen (Buch S. 292/293)⁶

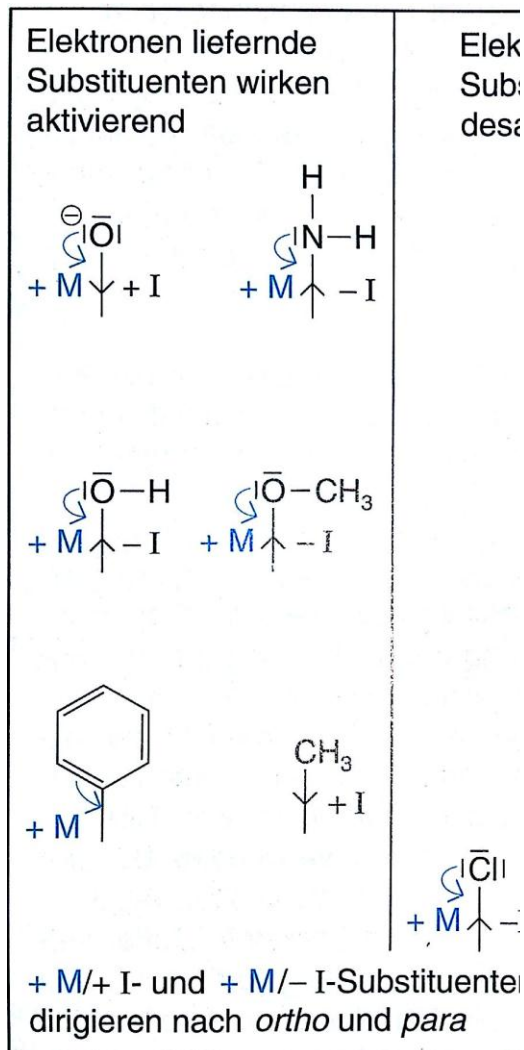
- +M und +I Substituenten: dirigieren in ortho/para-Stellung
 - › Erhöhung der e^- -Dichte im π -System: $-OH$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, (freie e^- -Paare)



⁶ Empfohlene Übungen auf s. 293 A1-A4
Version 1.0a vom 24.03.2013

- › Benötigt ein freies Elektronenpaar
- -M und -I Substituenten: dirigieren in meta-Stellung
- › Verringerung der e-Dichte im π -System: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ (keine freien e^- -Paare, direkt an Verknüpfungsstelle, aber ein Atom später; e^- -Zug von O)
- › Das Atom, welches an das Atom, das direkt an den Ring gebunden ist, muss zu diesem mit einer Doppelbindung gebunden sein und einen hohen E_N haben.

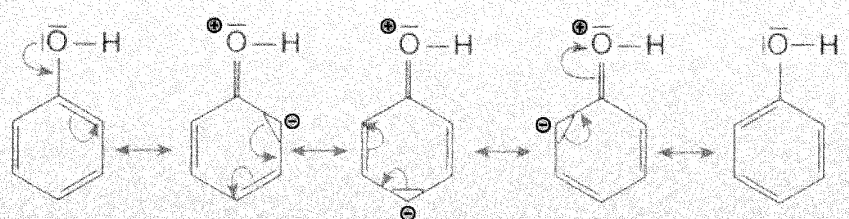
Als eine Faustregel kann gesagt werden, dass für den Produktetyp (ortho, meta oder para), für den sich *mehr* Grenzformeln aufstellen lassen, häufiger ist.



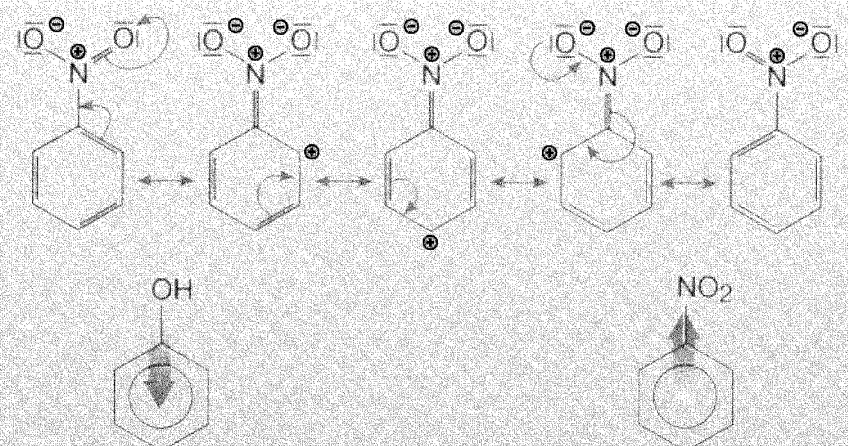
Sie kennen die wichtigsten Trennmethoden und können die dafür relevanten Parameter abschätzen

- Siedetemperatur
- Dichte
- Hydrophilie
- Lipophilie
- Entflammbarkeit
- Aggregatzustand
- etc.

Grenzformeln des Phenolmoleküls



Grenzformeln des Nitrobenzolmoleküls



Elektronendichte im Ring wird durch die Hydroxylgruppe größer (+M-Effekt)

Elektronendichte im Ring wird durch die Nitrogruppe kleiner (-M-Effekt)

Sie können alle gemachten Versuche detailliert beschreiben

Bitte schaut eure Labor-Notizen durch!

SSS-/KKK-Regel

Einerseits zeigen die Alkylbenzole aufgrund ihre aromatischen Kerns Merkmale aromatischer Stoffe, andererseits ähneln sie mit ihren Seitenketten den entsprechenden aliphatischen Verbindungen. So können Alkylbenzole im Kern oder in der Seitenkette substituiert werden, Bei niedriger Temperatur (*Kälte*) und in Anwesenheit von Eisen(III)-bromid als *Katalysator* reagiert Toluol mit Brom zu einem Gemisch von 2-Bromtoluol und 4-Bromtoluol, gleichzeitig entsteht dabei Bromwasserstoff, Bei diesen Reaktionsbedingungen läuft wie beim Benzol eine elektrophile Substitution am aromatischen *Kern* ab. In der KKK-Regel wird dieses Reaktionsverhalten zum Ausdruck gebracht. Bei erhöhter Temperatur (*Siedehitze*) und gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht (*Sonnenlicht*) erfolgt dagegen eine radikalische Substitution von Wasserstoff-Atomen in der *Seitenkette*. Dieser Reaktionsverlauf wird in der SSS-Regel wiedergegeben. Bei der Bromierung von Toluol entsteht dabei als Monosubstitutionsprodukt (Brommethyl)-benzol.

Quellen

- Karteikärtchen
- Schroedel Buch
- Wikipedia