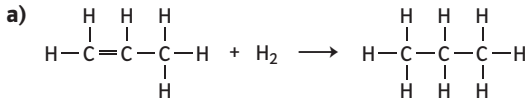


8 Organische Verbindungen und ihre Reaktionswege

8.15 Durchblick Zusammenfassung und Übung

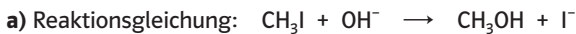
Zu den Aufgaben

A1

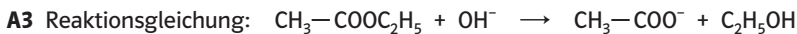
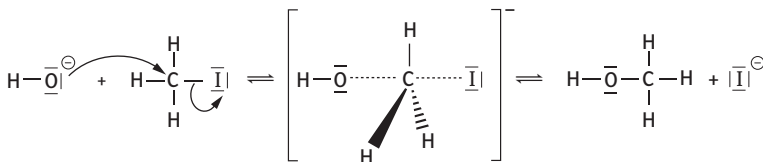


b) Es handelt sich um eine Hydrierung. Die Hydrierung gehört zu den Additionsreaktionen.

A2



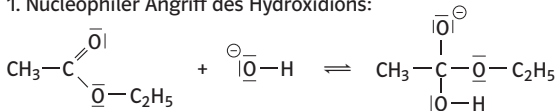
b) Das Hydroxidion greift als nucleophiles Teilchen an; die Abgangsgruppe ist das Iodidion. Es handelt sich also um eine nucleophile Substitution. Da sich für einen Reaktionsablauf nach $\text{S}_{\text{N}}1$ ein primäres Carbokation bilden müsste, verläuft die Reaktion nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus:



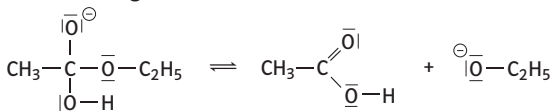
Produkte: Natriumacetat und Ethanol (in Natronlauge gelöst)

Reaktionsschritte:

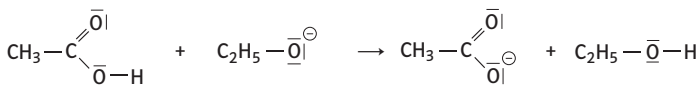
1. Nucleophiler Angriff des Hydroxidions:



2. Eliminierung des Ethanolations:

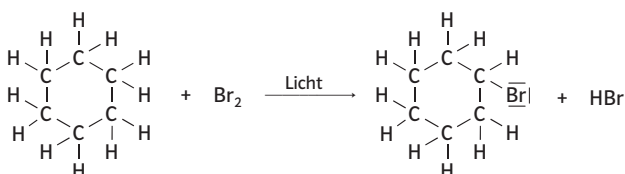


3. Protonenübergang vom Essigsäuremolekül zum Ethanolation:

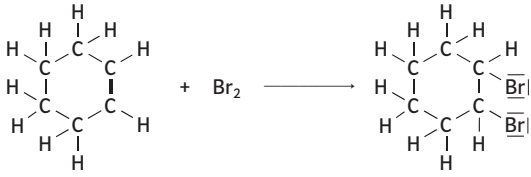


A4

a) Reaktion von Cyclohexan mit Brom unter Lichteinfluss (radikalische Substitution):

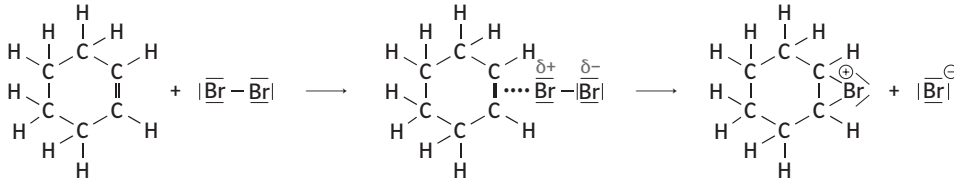


b) Reaktion von Brom mit Cyclohexen (elektrophile Addition):

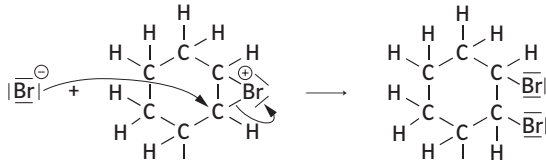


Reaktionsmechanismus:

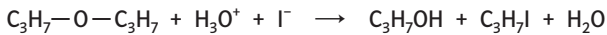
Polarisierung und heterolytische Spaltung des Br₂-Moleküls; Bildung des Bromoniumions:



Nucleophiler Angriff des Bromidions:

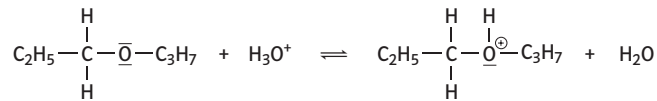


A5 Reaktion von Dipropylether mit Iodwasserstoffsäure:

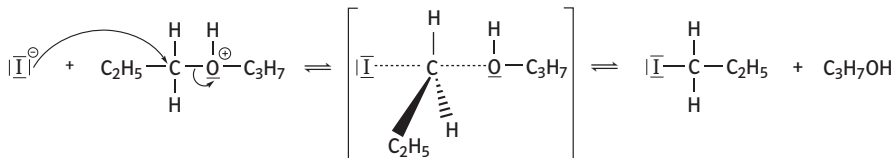


Reaktionsmechanismus:

Protonierung der Ethergruppe:



Substitution der Abgangsgruppe C₃H₇OH durch I nach dem S_N2-Mechanismus:



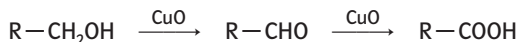
Hinweise:

Ähnlich wie bei der Substitution einer Hydroxygruppe wird auch hier zunächst das Sauerstoffatom des Ethermoleküls protoniert, sodass als Abgangsgruppe ein Propanolmolekül „vorgebildet“ wird. Nach der Protonierung erfolgt der nucleophile Angriff des Iodidions an einem dem O-Atom benachbarten C-Atom, das eine positive Teilladung trägt. Da eine Gruppe an einem primären Kohlenstoffatom substituiert wird, läuft die Reaktion nach dem S_N2-Mechanismus ab.

Bei einem Überschuss an Iodwasserstoffsäure reagiert das entstehende Propan-1-ol weiter zu 1-Iodpropan:



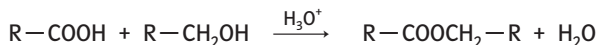
A6 In der ersten Stufe oxidiert man die Hälfte des primären Alkohols mit Kupferoxid zur Carbonsäure:



Reaktionstyp: Oxidationsreaktion

Hinweis: Die Oxidationszahl des Kohlenstoffatoms wird von -I (Alkohol) über I (Aldehyd) auf III (Carbonsäure) erhöht.

In der zweiten Stufe verestert man die Carbonsäure mit der anderen Hälfte des primären Alkohols:



Reaktionstyp: Veresterung bzw. Kondensationsreaktion

Hinweise:

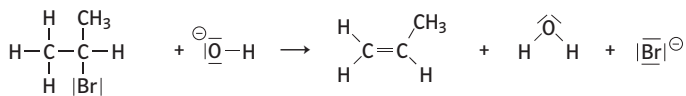
Die erste Reaktionsstufe wird im Schülerbuch in Kap. 2.14 behandelt.

Da in der Aufgabenstellung nach einem Beispiel gefragt wird, wird in der konkreten Lösung der Rest R ersetzt, z. B. durch CH_3 . (D. h., der primäre Alkohol kann z. B. Ethanol sein.)

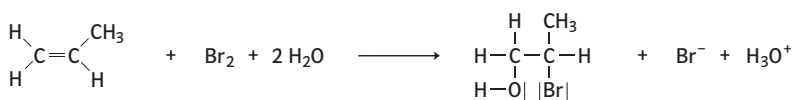
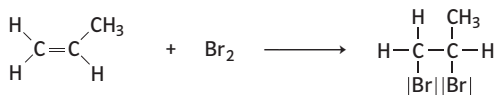
Wenn Ethanol als Beispiel gewählt wird, kann die erste Stufe auch eine enzymatische Oxidation mit Essigsäurebakterien sein.

A7

a) Da das Gas Bromwasser entfärbt, ist es vermutlich ein Alken. Demnach ist eine Eliminierungsreaktion abgelaufen und Propen entstanden:

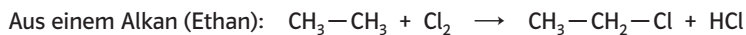


b) Bei der Reaktion von Propen mit Bromwasser können die folgenden Reaktionen ablaufen; es handelt sich in allen Fällen um elektrophile Additionsreaktionen:

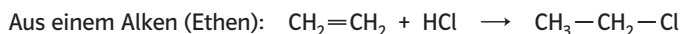


A8

a) Herstellungsmöglichkeiten für Chlorethan:

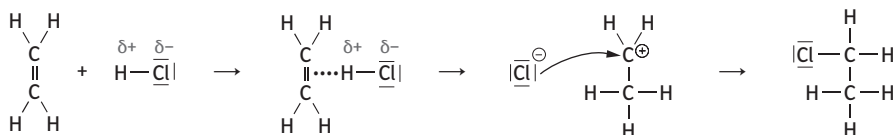


Reaktionstyp: Radikalische Substitution

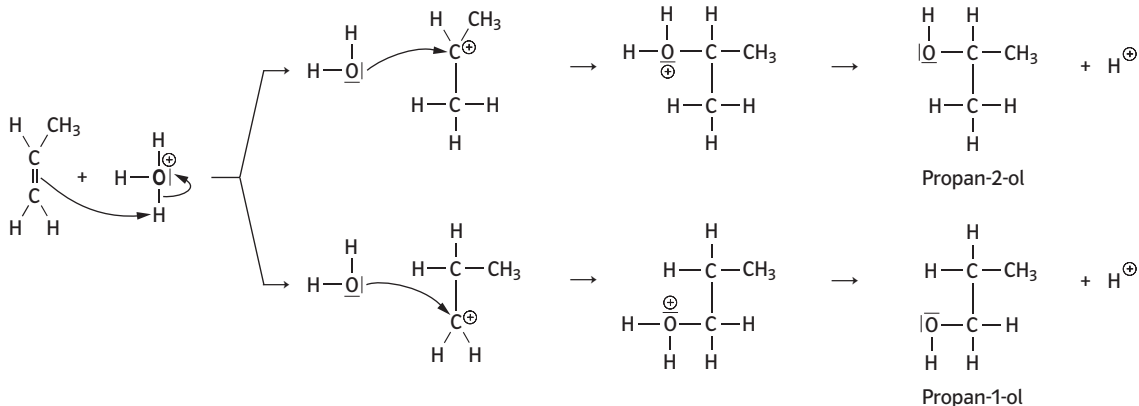


Reaktionstyp: Elektrophile Addition

b) Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition von Chlorwasserstoff an Ethen:



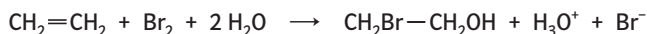
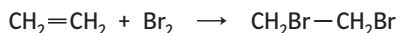
A9



Als Hauptprodukt bildet sich Propan-2-ol, in geringen Anteilen Propan-1-ol. Begründung: Bei der Bildung von Propan-2-ol entsteht als Zwischenprodukt ein sekundäres Carbokation. Dieses hat aufgrund des +I-Effekts der Alkylgruppen eine geringere Ladungsdichte am C-Atom und ist daher stabiler als das primäre Carbokation, das zur Bildung von Propan-1-ol führt.

Hinweis: Der Reaktionsmechanismus ist vereinfachend mit dem „Reaktionsprodukt“ H^+ formuliert. Das Proton wird eigentlich an ein H_2O -Molekül abgegeben, sodass als Reaktionsprodukt ein H_3O^+ -Ion entsteht.

A10

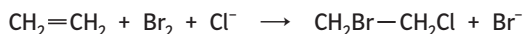
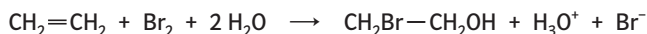
a) Ethen reagiert mit einer wässrigen Lösung von Brom und Kaliumbromid (vorhandene Teilchen sind C_2H_4 , H_2O , Br_2 , Br^- und K^+):

Reaktionsprodukte: 1,2-Dibromethan, 2-Bromethanol (2-Brom-1-hydroxyethan), Bromwasserstoffsäure

Denkbar ist noch diese Folgereaktion:

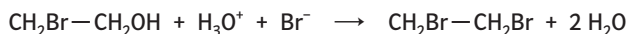


b) Ethen reagiert mit einer wässrigen Lösung von Brom und Natriumchlorid (vorhandene Teilchen sind C_2H_4 , H_2O , Br_2 , Cl^- und Na^+):



Reaktionsprodukte: 1,2-Dibromethan, 2-Bromethanol (2-Brom-1-hydroxyethan), 1-Brom-2-Chlor-ethan, Bromwasserstoffsäure

Denkbar sind z. B. noch diese Folgereaktionen:



Hinweis: Im ersten Reaktionsschritt bildet sich ein Bromoniumion. Deshalb enthalten alle direkt aus Ethen entstehenden Reaktionsprodukte mindestens ein Bromatom. Das Bromoniumion kann dann von den verschiedenen nucleophilen Teilchen angegriffen werden.

A11

a) Da es sich um eine elektrophile Addition handelt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit umso größer, je größer die negative Ladungsdichte an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ist. Die beiden Methylgruppen im 2,3-Dimethylbut-2-en erhöhen aufgrund ihres +I-Effekts die Ladungsdichte an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Die beiden Chloratome im 1,2-Dichlorethen verringern aufgrund ihres -I-Effekts die Ladungsdichte an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung.

b) Die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen führt zu einer Anhäufung von Elektronen zwischen den beiden Atomkernen. Ein elektrophiles Teilchen (ein Teilchen mit einer positiven Ladung oder Teilladung) wird davon angezogen, ein nucleophiles Teilchen wird aufgrund der gleichnamigen Ladungen abgestoßen.

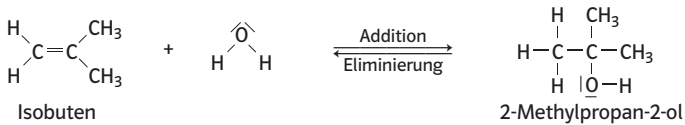
A12

a) Das beim Cracken gebildete Gasgemisch, das aus ungesättigten Verbindungen mit vier Kohlenstoffatomen besteht, nennt man C4-Schnitt. Seine Hauptbestandteile sind Buta-1,3-dien und die Buten-Isomere But-1-en, (E)-But-2-en, (Z)-But-2-en und Isobuten (2-Methylpropen).

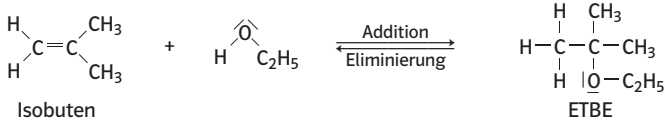
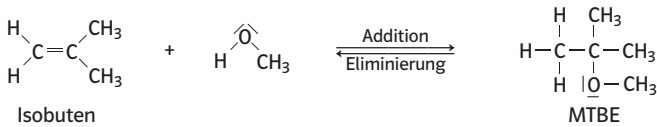
b) Wege zu hochreinem Isobuten:

1. *Weg:* über die Hydratisierung zu 2-Methylpropan-2-ol und dessen Dehydratisierung. Man lässt den C4-Schnitt säurekatalysiert mit Wasser reagieren. Dabei wird fast nur das Isobuten hydratisiert, die Buten-Isomere nicht. (Zur Hydratisierung der Buten-Isomere müssen sich primäre Carbokationen bilden, sodass diese wesentlich langsamer reagieren.) Das flüssige Reaktionsprodukt 2-Methylpropan-2-ol wird von dem Gasgemisch abgetrennt und dann bei höherer Temperatur dehydratisiert. Es entsteht wieder Isobuten, das nicht mehr mit den Buten-Isomeren vermischt ist.

Reaktionsgleichung:



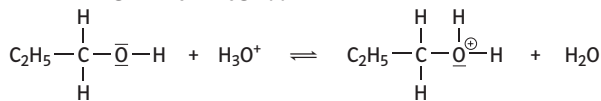
2. Weg: Über die Bildung von MTBE oder ETBE und deren anschließender Spaltung. Statt Wasser (beim 1. Weg) verwendet man Methanol oder Ethanol. Die Reaktionen sind analog:



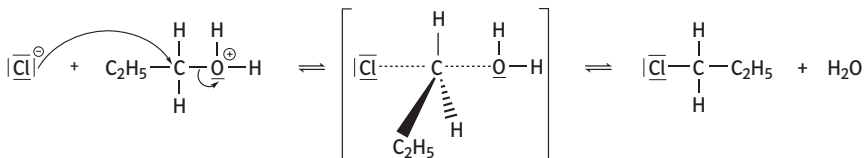
A13

a) Es findet eine nucleophile Substitution statt. Reaktionsmechanismus:

Protonierung der Hydroxygruppe:



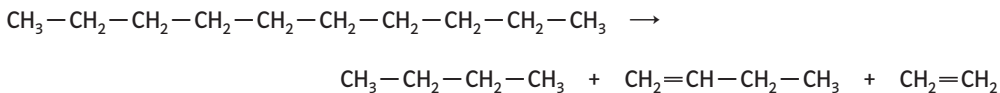
Substitution der Abgangsgruppe H₂O durch Cl nach dem S_N2-Mechanismus:



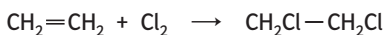
b) Die Substitution der Hydroxygruppe ist nur möglich, wenn diese protoniert ist (siehe Reaktionsmechanismus in (a)). Voraussetzung dafür ist, dass die Reaktion in saurer Lösung stattfindet. Natriumchloridlösung ist jedoch neutral. Nach Zusatz von verd. Schwefelsäure enthält die Natriumchloridlösung auch Oxoniumionen, sodass die Reaktion ablaufen kann.

A14

14.1 a) Cracken von Decan (als Beispiel):

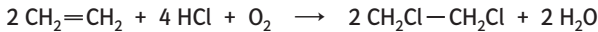


b) Bildung von 1,2-Dichlorethan aus Ethen und Chlor (Direktchlorierung):

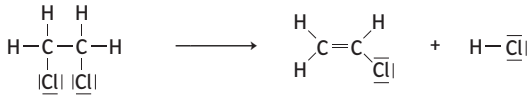


Reaktionstyp: elektrophile Addition

c) Bildung von 1,2-Dichlorethan aus Ethen, Chlorwasserstoff und Sauerstoff (Oxychlorierung):

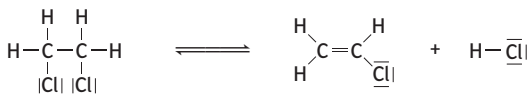


14.2 a) Thermolyse von 1,2-Dichlorethan:



Reaktionstyp: Eliminierungsreaktion

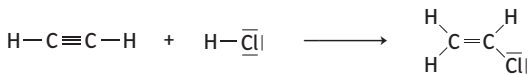
b) Gleichgewichtsreaktion:



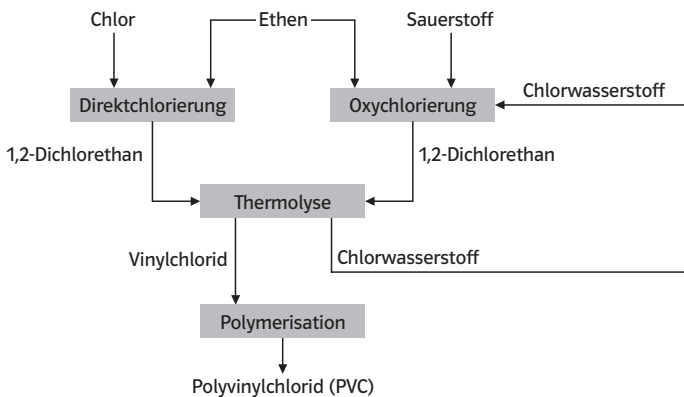
Möglichkeiten der Beeinflussung der Gleichgewichtslage:

- Erhöhung der Konzentration des Eduktes. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN wird die Reaktion begünstigt, die die erhöhte Edukt-Konzentration verringert, also die Reaktion zu den Produkten.
- Entfernen eines oder beider Produkte aus dem Reaktionsgemisch. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN wird das aus dem Gleichgewicht entfernte Produkt nachgebildet.
- Erhöhung der Temperatur. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN wird dadurch die endotherme Reaktion begünstigt, also die Reaktion zu den Produkten.
- Reaktion bei vermindertem Druck. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN wird dadurch die Reaktion begünstigt, die die Druckverminderung teilweise kompensiert. Dies ist hier die Reaktion zu den Produkten, da aus einem Gasteilchen zwei Gasteilchen gebildet werden.

c) Bildung von Vinylchlorid aus Ethin und Chlorwasserstoff:



d) Produktion von PVC mit Stoffverbund von Direktchlorierung und Oxychlorierung:



Der bei der Thermolyse von 1,2-Dichlorethan entstehende Chlorwasserstoff wird bei der Oxychlorierung von Ethen wieder eingesetzt und verbraucht. Damit wird eine optimale Nutzung des Rohstoffs Chlor und des Zwischenprodukts Chlorwasserstoff erreicht.

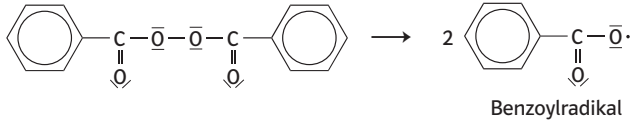
14.3

a) Radikalische Polymerisation von Vinylchlorid zu PVC:

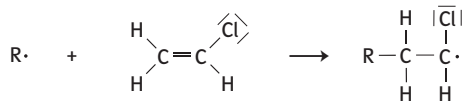
Erzeugung von Startradikalen:



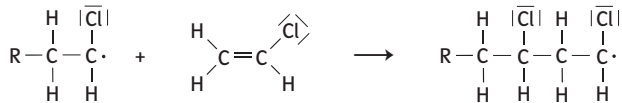
Beispiel:



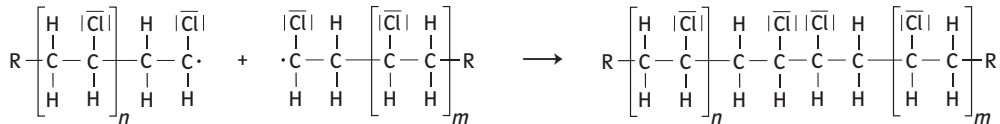
1. Kettenstart (Erzeugung von Monomerradikalen):



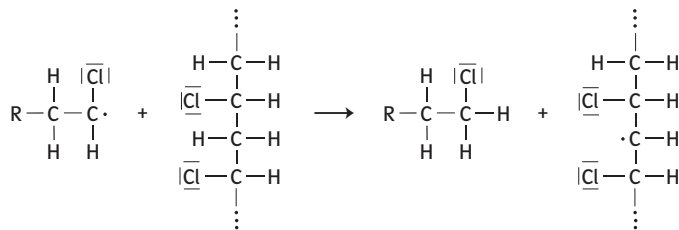
2. Kettenwachstum (Verlängerung der „Radikalkette“):



3. Kettenabbruch (Zusammenschluss von Radikalen):



Kettenverzweigung (Nebenreaktion):



Erläuterungen zu den Reaktionsschritten:

Erzeugung von Startradikalen: Eine Polymerisation muss durch Startmoleküle in Gang gesetzt werden. Im Fall der radikalischen Polymerisation erzeugt man hierfür z. B. Benzoylradikale aus Dibenzoylperoxid.

1. Kettenstart: Im ersten Schritt der Kettenreaktion spaltet ein Benzoylradikal die Doppelbindung eines Vinylchloridmoleküls. Es entsteht ein verlängertes Radikal.

2. Kettenwachstum: Das verlängerte Radikal reagiert mit einem weiteren Vinylchloridmolekül unter Kettenverlängerung. Diese Reaktion setzt sich so lange fort, bis das kettenförmige Radikal mit einem weiteren Radikal reagiert (Kettenabbruch).

3. *Kettenabbruch*: Reagieren zwei Radikale miteinander, ist die Reaktionskette beendet und somit die Bildung eines Polymermoleküls abgeschlossen.

Kettenverzweigung: Das bei dieser Nebenreaktion gebildete Radikal kann wie bei 2. mit einem Monomermolekül reagieren.

b) Bei der energetischen Verwertung (Verbrennung) von PVC entsteht Chlorwasserstoff, der stark korrodierend auf die Anlagenteile wirkt und aus Umweltschutz-Gründen aus dem Rauchgas ausgewaschen werden muss. Außerdem entstehen dabei hochgiftige und cancerogene Dioxine.

Hinweis: In der üblicherweise bei Müllverbrennungsanlagen durchgeführten Rauchgaswäsche mit Calciumhydroxid führt Chlorwasserstoff zur Bildung von derzeit nicht verwertbarem Calciumchlorid.