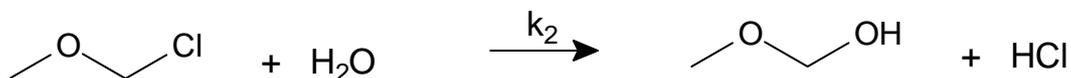
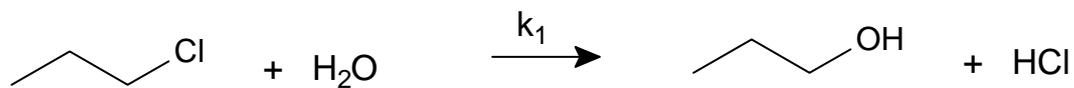


Lösungen zur Übung 24

Aufgabe 1

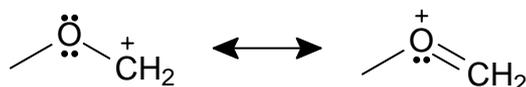


$$k_2 / k_1 = 10^5$$

Bei beiden Reaktionen handelt es sich um eine nucleophile Substitution (Cl wird durch OH bzw. H₂O ersetzt). Deshalb ist für beide Substrate abzuklären, ob sie nach einem S_N1- oder S_N2-Mechanismus reagieren können.



Eine S_N1-Reaktion führt zum Propyl-Kation, einem primären Carbeniumion. Die Bildung primärer Carbeniumionen ist aber energetisch dermassen aufwendig, dass sie normalerweise nicht auftritt. Eine Ausnahme stellt die Friedel-Crafts Alkylierung insofern dar, als dort solche Carbeniumionen formuliert werden (vergl. im Skript elektrophile aromatische Substitution). Die Reaktionsbedingungen sind in jener Reaktion aber drastisch (Umsatz mit konz. H₂SO₄ oder mit AlCl₃, wasserfrei), im Gegensatz zu wässriger Lösung bei den Hydrolysen. Wir können deshalb davon ausgehen, dass in wässrigen Lösungen keine primären Carbeniumionen gebildet werden. Damit entfällt auch eine S_N1-Reaktion für Propylchlorid. Es bleibt nur noch die S_N2-Variante. Da es sich um ein primäres Chlorid handelt, sollte die S_N2-Reaktion sterisch gut möglich sein. Wir erwarten, dass Propylchlorid nach dem S_N2-Mechanismus reagiert. Ganz anders die zweite Verbindung. Wenn ein Chloridion abgespalten wird, so entsteht eines der gut stabilisierten Carbeniumionen:



In der Grenzstruktur rechts haben alle Atome ihre Valenzschale gefüllt. Daher ist Chlormethyl-methyl-ether (so heisst das Edukt für die Bildung dieses stabilisierten Carbeniumions) ein Paradesubstrat für eine S_N1-Reaktion.

Auf der Nucleophilieskala ist Wasser ein schwaches Nucleophil. Wir erwarten deshalb eine langsame S_N2-Reaktion, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieses Nucleophil am halogentragenden C-Atom angreifen muss. Im Fall einer S_N1-Reaktion ist der geschwindigkeitslimitierende Schritt die Abspaltung der Abgangsgruppe. Bei der Bildung eines gut stabilisierten Carbeniumions erwarten wir eine rasche Abspaltung der Abgangsgruppe

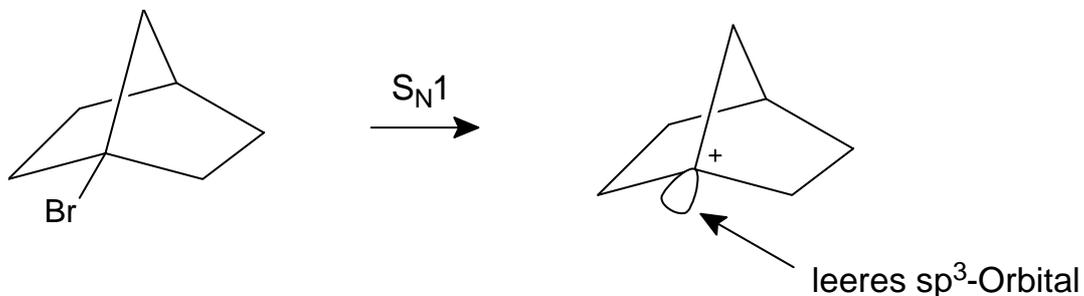
Organische Chemie II

(Hammond). Die Anlagerung des Nucleophils ist nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend. Zudem ist ein Carbeniumion (volle positive Ladung) ein wesentlich besseres Elektrophil als ein halogentragendes neutrales C-Atom (bezeichnet mit δ^+).

Da die Reaktionen in Wasser ablaufen, ist die erste Reaktion pseudo-erster Ordnung; die zweite ist echt erster Ordnung; die beiden Konstanten haben aber die gleichen Einheiten.

Aufgabe 2

Bei einer S_N1 -Reaktion entstehen Carbeniumionen. Diese sind planar. Im vorliegenden Fall entstünde ein Carbeniumion, das nicht planar sein kann. Das Bicyclo[2.2.1]-Gerüst weist zuviel Spannung auf, falls die drei Liganden des positiv geladenen C-Atoms in eine Ebene gebracht werden müssen.

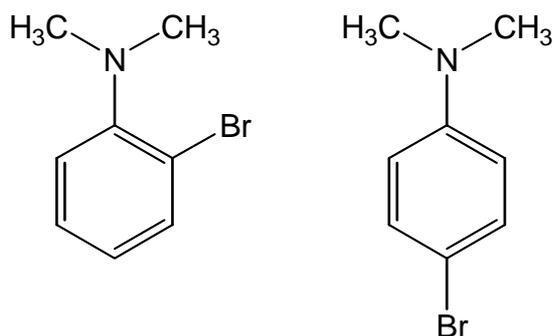


Carbeniumionen an Brückenköpfen sind hochgradig instabil und werden nicht gebildet (Hammond). Oder anders gesagt: Carbeniumionen, die nicht planar sein können, werden nicht gebildet.

Eine S_N2 -Reaktion verlangt einen Rückseitenangriff des Nucleophils an das zentrale C-Atom. Aus sterischen Gründen ist es völlig unmöglich, ein Nucleophil in das Bicyclo[2.2.1]-System hineinzuzwängen. Ein Rückseitenangriff eines Nucleophils ist daher völlig ausgeschlossen.

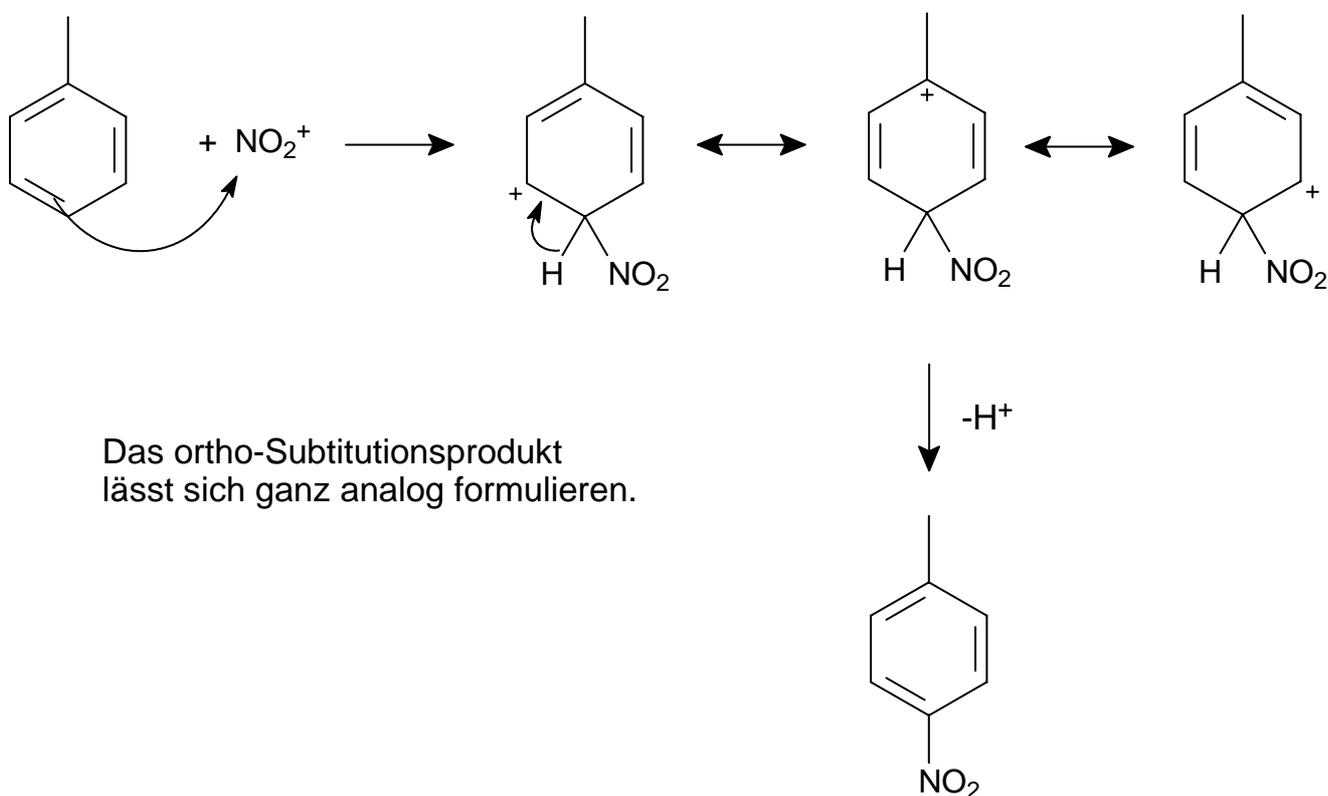
Aufgabe 3

- a) Die Dimethylaminogruppe ist ein σ -Acceptor; gleichzeitig aber ein π -Donor. Die beiden Effekte sind gegenläufig, aber in den meisten Fällen haben die π -Effekte die grössere Wirkung (Ausnahme: die Halogene Cl, Br und I).
- b) Gemäss Tabelle dirigieren π -Donoren einen weiteren Substituenten in die para- bzw. ortho-Stellung. Als Produkte können wir daher 2-Brom-N,N-dimethylanilain und 4-Brom-N,N-dimethylanilain erwarten.



- c) Die N,N-Dimethylaminogruppe aktiviert den Aromaten, d.h. eine weitere Substitution verläuft schneller als diejenige bei Benzen.

Aufgabe 4

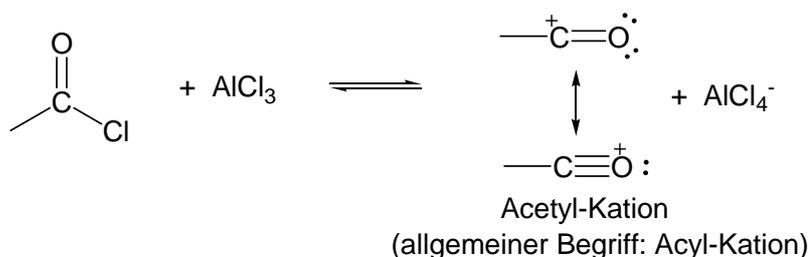


Organische Chemie II

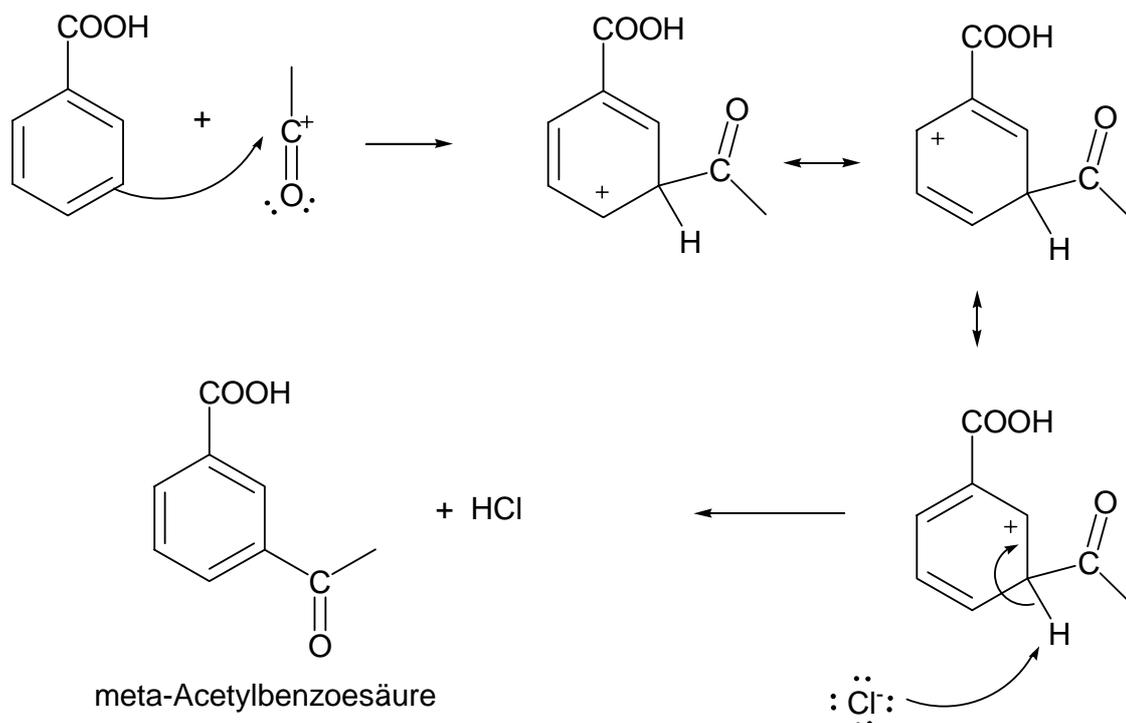
Die Methylgruppe des Toluens ist ein σ -Donor. Daher dirigiert sie das Elektrophil in die ortho- und die para-Stellung. Die ortho-Position ist sterisch etwas mehr gehindert als die para-Stellung. Wir erwarten als Hauptprodukt para-Nitro-toluen. Das Nebenprodukt ist ortho-Nitro-toluen. Das meta-Substitutionsprodukt wird nicht gebildet. Da die Nitrogruppe den Kern stark desaktiviert, ist eine Weiterreaktion zu Dinitrotoluen zwar nicht unmöglich, aber sehr langsam (es entstünde das 2,4-Dinitro-toluen).

Im zweiten Fall dirigiert die Carboxylgruppe als π -Acceptor das Elektrophil in die meta-Stellung. Das heisst nicht etwa, dass die meta-Position aktiviert wäre, sondern die ortho- und die para-Positionen sind dermassen desaktiviert, dass die Reaktion dort viel langsamer stattfindet. Im Fall einer Friedel-Crafts-Reaktion haben wir ein vorgelagertes Gleichgewicht zu berücksichtigen, welches das eigentliche Reagens (ein Acylkation; in diesem speziellen Fall: das Acetyl-Kation) generiert.

vorgelagertes Gleichgewicht:



Die elektrophile aromatische Substitution kann dann so formuliert werden:



Organische Chemie II

Man findet experimentell meta-Acetyl-benzoesäure als Hauptprodukt (mit ca. 2% des para-Isomers).

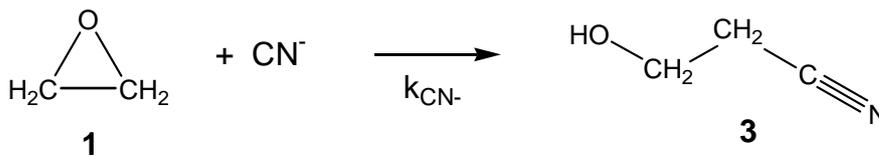
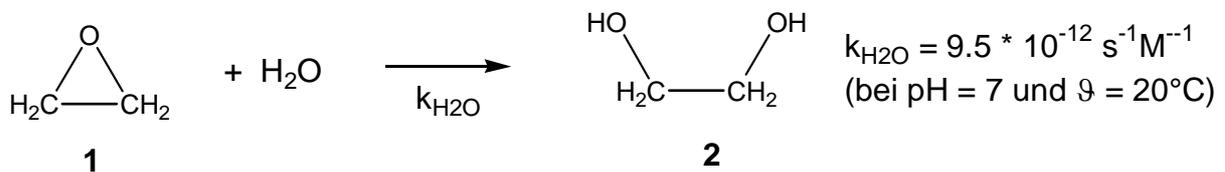
Aufgabe 5

Epoxide können – im Gegensatz zu „normalen“ Ethern – S_N -Reaktionen eingehen. Der Grund dafür liegt in der enormen Ringspannung ($115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des Dreiringes. Diese wird beim Öffnen des Ringes frei.

In einer S_N2 -Reaktion gilt für die Bildung des Produktes:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [E] \cdot [\text{Nu}]$$

In unserem Fall haben wir zwei Konkurrenzreaktionen:



Zur besseren Übersicht kürzen wir Ethylenoxid mit **1**, Ethylenglykol mit **2** und β -Hydroxyacrylnitril mit **3** ab.

Sinngemäß können wir für die beiden Reaktionen die Gleichung für die Bildung des Produkts aufschreiben:

$$\frac{d[2]}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [1] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{und} \quad \frac{d[3]}{dt} = k_{\text{CN}^-} \cdot [1] \cdot [\text{CN}^-]$$

Das Verhältnis $[2]:[3]$ wird dann:

$$\frac{[2]}{[3]} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{CN}^-}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CN}^-]}$$

Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten können wir via die Swain-Scott-Beziehung ausrechnen:

$$\log \left(\frac{k_{\text{CN}^-}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = 5.13. \text{ Der Parameter } s \text{ wird gleich 1 gesetzt.}$$

Organische Chemie II

Oder:
$$\left(\frac{k_{\text{CN}^-}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = 10^{5.13} = 1.35 \cdot 10^5$$

Jetzt fehlt uns nur noch die Konzentration an Cyanidionen. Die totale Cyanidkonzentration beträgt $3.0 \cdot 10^{-3}$ M. HCN hat einen pK_a -Wert von 9.3. Bei $\text{pH} = 7.3$ liegt daher nur ca 1% der totalen Cyanid-Menge als Cyanidion (CN^-) vor. Die aktuelle Konzentration an Cyanidionen beträgt daher ca. $3.0 \cdot 10^{-5}$ M.

Einsetzen in die Gleichung ergibt:

$$\frac{[2]}{[3]} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{CN}^-}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{1}{1.35 \cdot 10^5} \cdot \frac{55.5}{3.0 \cdot 10^{-5}} = 13.7$$

D. h. es werden knapp 7% β -Hydroxy-acrylnitril gebildet.