

Kapitel 07: Reaktionen und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie

Inhalt

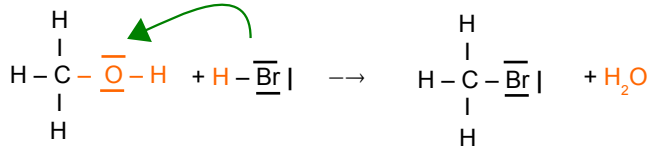
Kapitel 07: Reaktionen und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie.....	1
Inhalt.....	2
Übersicht über die drei Reaktionsmechanismen der organischen Chemie.....	4
Unterschiede der Reaktionsmechanismen.....	5
a) Angriff durch Ionen oder zumindest schwach positiviert bzw. negativiert Teilchen.....	5
b) Angriff durch ein Radikal.....	5
Reaktionsmechanismen I: Radikalische Substitution.....	6
Bromierung von Hexan:.....	6
Mechanismus der Radikalischen Substitution:.....	7
Energetische Betrachtung der radikalischen Substitution.....	9
Berechnung der Gesamtenergie der Reaktion:.....	9
Reaktionsmechanismen II: Die elektrophile Addition.....	10
Mechanismus der elektrophilen Addition am Beispiel des Ethanol:.....	10
Hinweise zur elektrophilen Addition:.....	11
Beispiele für Additionsreaktionen.....	11
Der π -Komplex:.....	11
Besonderheit Regioselektivität.....	11
Kettenlänge und die daraus folgende Geschwindigkeit der elektrophilen Addition.....	12
Aufgaben zur elektrophilen Addition:.....	12
Regioselektivität bei der elektrophilen Addition.....	13
Regel von Markovnikov (1869):.....	13
Aber was ist die Ursache für ungleiche Verteilungen zwischen beiden Produkten?.....	14
Gute elektrophile Teilchen.....	14
Zwei Carbokationen - Carbeniumion und Carboniumion.....	15
Nukleophile Substitution.....	16
Aufgaben zur Nukleophilen Substitution.....	17
Nukleophile Addition an C=X-Mehrfachbindungen.....	18
Reaktionskinetik: Geschwindigkeitsvergleich der Teilschritte bei SN_1	19
1. Schritt: Protonierung (schnell).....	19
2. Schritt: geschwindigkeitsbestimmend (langsam):.....	19
3. Schritt: Anlagerung des Chloridions (schnell).....	19
Kann man anhand der Energiediagramme SN_1 und SN_2 unterscheiden?.....	20
Die Energiediagramme der SN_1 und SN_2 von Brompentan mit Hydroxidionen.....	21
Was ist Nucleophilie?.....	22
Was sind gute Nucleophile.....	22
Gegenüberstellung SN_1 / SN_2	23
Aufgaben.....	23
Die Eliminierung.....	24
Eliminierung.....	25
Hat die Konzentration der Edukte einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus?.....	27
Mesomerer Effekt.....	28
Übersicht über typische Reaktionen der org. Chemie und ihre jeweiligen Mechanismen.....	29
Substitutionsreaktionen:.....	29
Radikalische Substitution, SR.....	29
Nucleophile Substitution, SN.....	29
Arndt-Eistert-Synthese.....	29
Cannizzaro-Reaktion.....	29
Claisen Esterkondensation.....	29
Grignard-Reaktion.....	29
Knoevenagel-Reaktion.....	29
Prileschajew-Oxidation.....	29
Wurz-Reaktion.....	29
Wurz-Fittig-Synthese.....	29
Elektrophile Substitution am Aromaten, SE.....	29
.....	29
Additionsreaktionen:.....	29

Elektrophile Addition, AE.....	29
Aldol-Reaktion (basekatalysiert).....	29
Mannich-Reaktion.....	29
Nukleophile Addition, AN.....	29
Aldol-Reaktion (säurekatalysiert).....	29
Baeyer-Villiger-Oxidation.....	29
Cyanhydrinbildung.....	29
Perkin-Reaktion.....	29
Radikaladdition, AR.....	29
Acyloin-Kondensation.....	29
Pinakol-Reaktion (Pinakol-Kupplung).....	29
Eliminierungsreaktionen:.....	29
Monomolekulare Eliminierung, E1.....	29
Lossen-Abbau.....	29
Bimolekulare Eliminierung, E2.....	29
Umlagerungsreaktionen:.....	29
Wagner-Meerwein-Umlagerung.....	29
Pinakol-Umlagerung.....	29
Fries-Umlagerung.....	29
Keto-Enol-Tautomerie.....	29
Beckmann-Umlagerung.....	29
Benzilsäure-Umlagerung.....	29
Claisen-Umlagerung.....	29
Gemischte Mechanismen:.....	30
Erlenmaeyer - Ploechl - Azlacton-Synthese.....	30
Wittig-Reaktion.....	30
Wolff-Kishner-Reduktion.....	30
Synthese nach Wurtz.....	30
Wiederholungsaufgaben zu den Reaktionsmechanismen.....	31

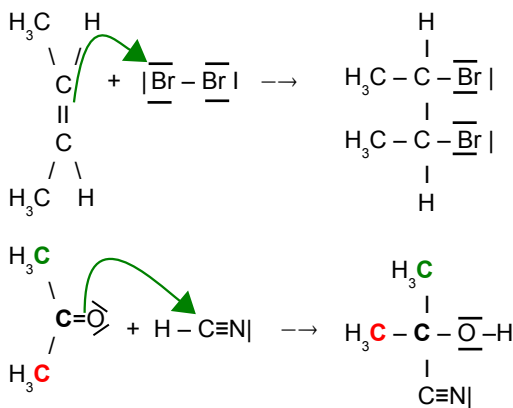
Übersicht über die drei Reaktionsmechanismen der organischen Chemie

In der OC gibt es im Grunde drei Reaktionsmechanismen (sowie die Umlagerung), die alle weiter unterteilt werden können (doch das kommt erst auf einer der folgenden Seiten):

a) Substitution: An der Kohlenstoffkette „sitzende“ Atome oder funktionelle Gruppen werden ausgetauscht bzw. ersetzt:



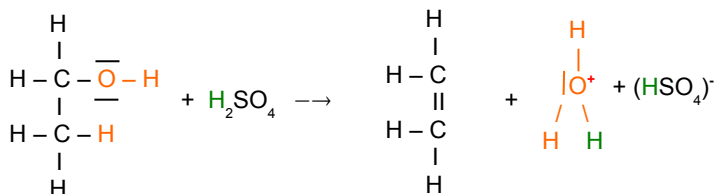
b) Addition: Ein Angriff an Mehrfachbindungen führt zum Öffnen der Mehrfachbindung und zu einer Addition von Atomen oder Molekülen. Man sagt auch, die Kohlenstoffkette wird dadurch weiter mit Atomen (Substituenten) gesättigt:



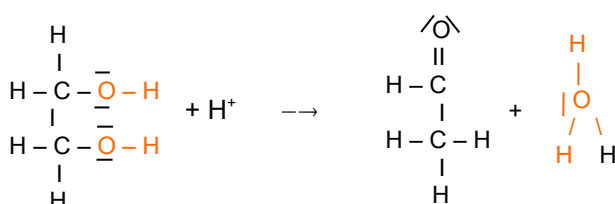
Beachte:

- die Addition ist nur an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (also Doppel- und Dreifachbindungen) möglich.
- oft liegt die Besonderheit der Regioselektivität vor!

c) Eliminierung: Substituenten werden entfernt, eines der bindenden Elektronenpaare bildet eine neue Mehrfachbindung.



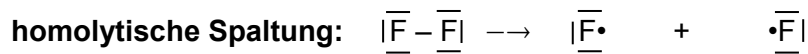
d) Umlagerung (nur LK): innerhalb des Moleküls werden Atome oder Atomgruppen verschoben. Das Kohlenstoffgerüst verändert sich.



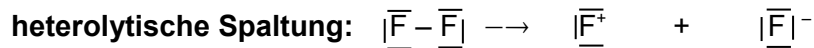
Zusatzinformationen: <http://de.wikipedia.org/wiki/Umlagerung>

Unterschiede der Reaktionsmechanismen

Die Unterteilung werden bei den ersten beiden Mechanismen nach dem zuerst angreifenden Teilchen vorgenommen. Der erste Schritt ist in der Regel die Spaltung des angreifenden Teilchens bzw. dessen Atombindungen. Dies kann auf zwei Arten geschehen:



=> Radikale mit ungepaarten Elektronen entstehen



=> Ionen entstehen

Die so gebildeten Teilchen können also ein geladenes Teilchen oder ein Radikal sein:

a) Angriff durch Ionen oder zumindest schwach positiviert bzw. negativiert Teilchen

Ist das angreifende Teilchen durch eine heterolytische Spaltung entstanden und positiviert, so greift es elektrophil (also Elektronen liebend) an. Negative Teilchen werden eher von den Protonen im Kern der Kohlenstoffatome angezogen. Man spricht daher von einem nukleophilen Angriff.

Weiterhin kann auch eine Radikal angreifen => radikalische Reaktionen

b) Angriff durch ein Radikal

Durch homolytischen Bindungstrennung entstehen so genannte Radikale, welche ein ungepaartes Außenelektron und somit keine Edelgaskonfiguration haben. Diese Teilchen sind dennoch ungeladen, aber sehr reaktiv.

Zusatzinformationen:

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Reaktionsmechanismus>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Radikalische_Substitution
- http://de.wikipedia.org/wiki/Radikalische_Addition
- http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_Substitution
- http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_Addition
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Eliminierung>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Substitution
- http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Addition

Reaktionsmechanismen I: Radikalische Substitution

Bromierung von Hexan:

V: In ein Reagenzglas oder einen Erlenmeyerkolben werden ca. wenige Milliliter eines Alkans (z.B. Pentan) gefüllt. Es werden aus einer Pipette wenige Tropfen Brom zugefügt. Der Kolben wird im dunklen Abzug beobachtet und dann mit dem Tageslichtprojektor beleuchtet.

Nach Ende der Reaktion werden die Dämpfe mit feuchtem Indikatorpapier gemessen. Mit einem Tropfen der Flüssigkeit wird eine Beilsteinprobe durchgeführt.

B: Die Flüssigkeit wird durch das Brom leicht gelb gefärbt und entfärbt sich unter Lichteinfluss. Das Indikatorpapier färbt sich in den entstehenden Dämpfen leicht rot.

Zusatzversuche:

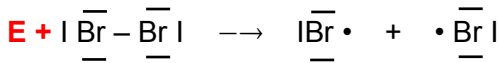
Der Indikatortest zeigt das Entstehen einer Säure an.

Die Beilsteinprobe ist positiv => Halogene sind in der organischen Verbindung enthalten!

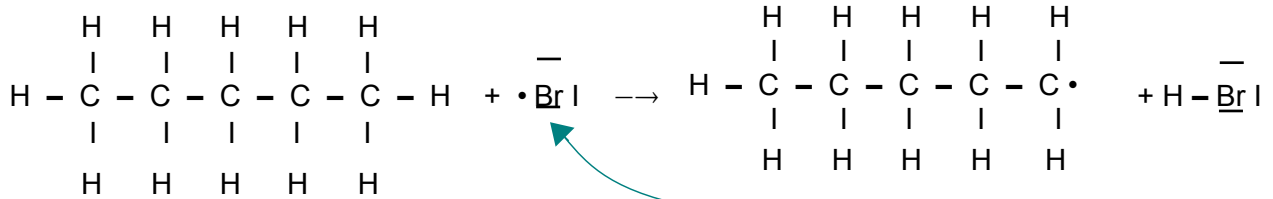
S: Durch Licht wird Brom in einzelne Atome gespalten. Diese Bromatome ersetzen (=substituieren) Wasserstoffatome im Alkan.

Mechanismus der Radikalischen Substitution:

1. Start durch homolytische Spaltung und der resultierenden Entstehung der Bromradikale

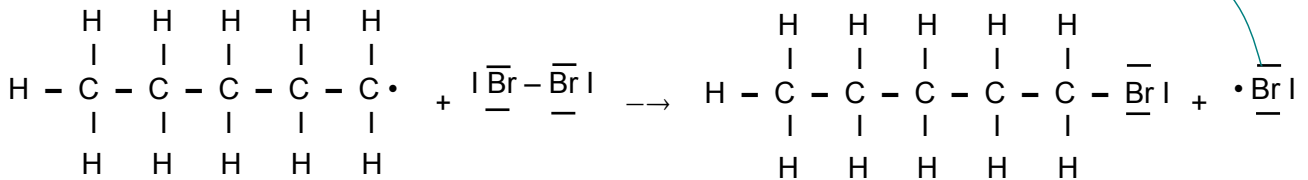


2a. Das Bromradikal entreißt dem Pentan ein H-Radikal und bildet so ein Pentanradikal



weitere Pentanmoleküle reagieren

2b. Das Pentanradikal spaltet weitere Brommoleküle zu weiteren Bromradikalen

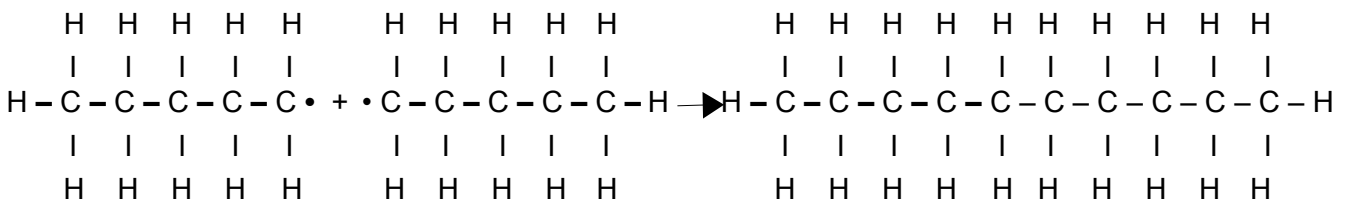
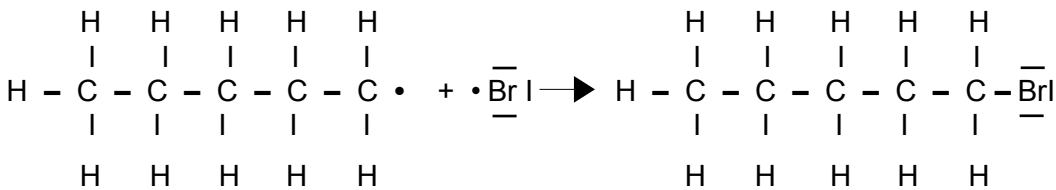


2c. Das Bromradikal reagiert mit einem weiteren Pentan (siehe 2a)

⇒ radikalischer Kettenmechanismus bzw. radikalische Substitution

3. Abbruch der Kettenreaktion:

- es liegt kein Pentan oder Brom mehr vor.
- es reagieren zwei Radikale (zwei Bromradikale oder zwei Pentanradikale) miteinander.
Dies ist statistisch wahrscheinlicher, je länger die Reaktion abläuft, da dann mehr Radikale in der Flüssigkeit zu finden sind. Es gibt eine große Vielzahl möglicher Produkte. Mehrfach halogenierte Alkane sowie Ketten mit 5, 10, 15 usw. Kohlenstoffatomen entstehen, welche wiederum mehrfach halogeniert sein können.



⇒ Es gibt viele weitere Möglichkeiten, wie sich Radikale verbinden können!

Zusatzinformationen:

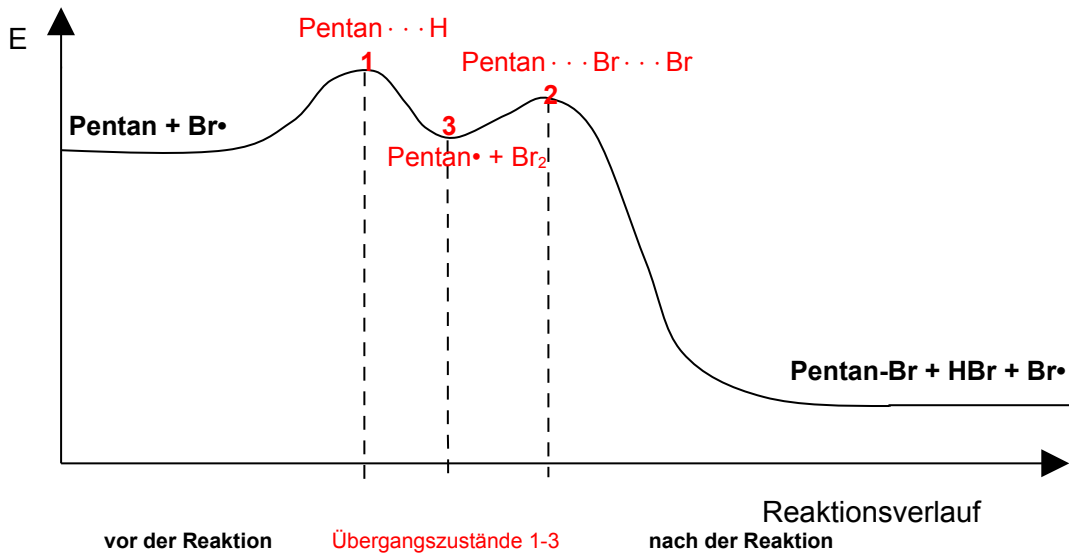
- Die Beilsteinprobe ist ein Halogennachweis. Dazu wird die zu analysierende Substanz auf ein ausgeglühtes Kupferblech getropft und in die Brennerflamme gehalten. Färbt sich die Flamme grün, ist dies ein Nachweis für Halogene, da Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(\text{Halogen})_2$ eine grüne Flammenfarbe haben. Da hierbei Dioxine entstehen können sollte der Versuch im Abzug durchgeführt werden.
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Beilsteinprobe>
- Zur Spaltung von Brom in Radikale ist Energie notwendig

Aufgaben

1. Erkläre, warum sich Brom in Alkanen überhaupt auflöst.
2. Erstelle den Reaktionsmechanismus mit Chlor und Hexan
3. Warum spricht man überhaupt von einem Reaktionsmechanismus?
4. Was sind Halogenalkane, welche bekannten gibt es und wofür werden/ wurden sie eingesetzt.

Energetische Betrachtung der radikalischen Substitution

Die Reaktion verläuft in mehreren Schritten. Man spricht von Zwischenschritten, bzw. Übergangsstufen. Jedem Schritt ist natürlich dann auch ein Abschnitt im Energiediagramm zuzuordnen.



Berechnung der Gesamtenergie der Reaktion:

Auch die Spaltung einzelner Bindungen kann betrachtet werden. Da Du aus der 10. Klasse schon weißt, dass das Zustandekommen von neuen Bindungen Energie freisetzt, ist es nur logisch, dass auch der gegenteilige Prozess, die Bindungsspaltung Energie benötigt.

Dies ist leicht vorstellbar: Will man zwei verbundene Gegenstände trennen, z.B. zwei Legosteine, so muss man etwas Energie aufbringen, um die Bindung zu lösen.

Energiebedarf bei der Spaltung einer

C-H Bindung: 440 kJ/ mol

H-H Bindung: 436 kJ/ mol

N-H Bindung: 391 kJ/ mol

O-H Bindung: 463 kJ/ mol

F-F Bindung (homolytisch): 159 kJ/ mol

Cl-Cl Bindung (homolytisch): 242 kJ/ mol

Br-Br Bindung (homolytisch): 193 kJ/ mol

I-I Bindung (homolytisch): 151 kJ/ mol

Freiwerdende Energie bei der Bildung einer¹

H-F Bindung: -565 kJ/ mol

H-Cl Bindung: -432 kJ/ mol

H-Br Bindung: -365 kJ/ mol

H-I Bindung: -151 kJ/ mol

C-F Bindung: -465 kJ/ mol

C-Cl Bindung: -360 kJ/ mol

C-Br Bindung: -290 kJ/ mol

C-I Bindung: -240 kJ/ mol

Diese Energien werden auch Bildungsenthalpien genannt.

Die Gesamtenergie einer radikalischen Substitution kann man nun leicht berechnen:

$$E_{\text{Spaltung der C-H Bindung des Pentans}} + E_{\text{Bildung der H-Br Bindung}} + E_{\text{Spaltung von Br}_2} + E_{\text{Bildung der Pentan-Br Bindung}} = E_{\text{Ges}}$$

$$440 \text{ kJ/mol} + (-365 \text{ kJ/mol}) + 193 \text{ kJ/mol} + (-298 \text{ kJ/mol}) = -30 \text{ kJ/mol}$$

Aufgaben:

1. Berechne die Energie der Chlorierung von Ethan
2. Berechne die Energie der Iodierung von Methan
3. Warum sind radikalische Substitutionen im Labor besonders gefährlich? Berechne die freiwerdende Energie an einem beliebigem Beispiel

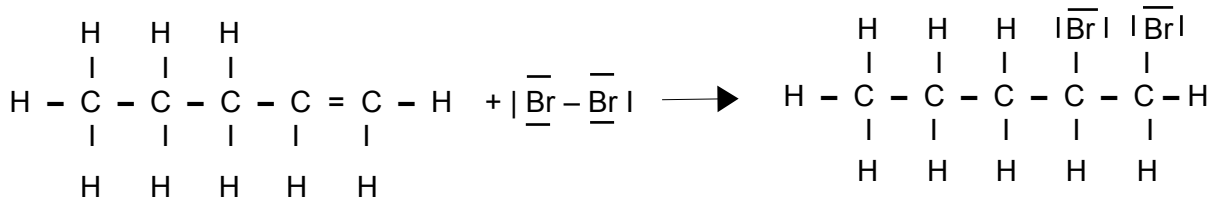
¹ Achtung: freiwerdende Energien bekommen ein negatives Vorzeichen! Benötigte Energien ein positives!

Reaktionsmechanismen II: Die elektrophile Addition

V: Man leitet ein Alken, z.B. Ethen durch einen Standzylinder mit Brom (oder Bromwasser)

B: Es findet eine Entfärbung des Broms statt

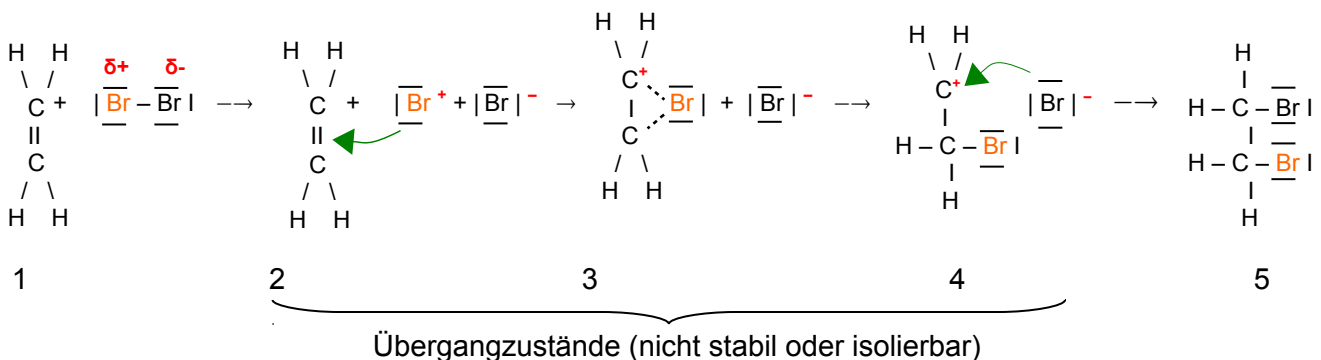
S: Diese sehr typische und schnell verlaufende Nachweisreaktion für Mehrfachbindungen ist keine Substitution, da man nach der Reaktion keine Doppelbindungen mehr vorfindet. Vielmehr wird die Doppelbindung aufgespalten und es werden Bromatome an das Kohlenstoffgerüst addiert. Es fand eine elektrophilen Addition statt. Da nun kein freies (gelbes) Brom mehr im Reaktionsgefäß vorhanden ist, entfärbt sich die Lösung.



Zum Verständnis des genauen Ablaufs wird der Einfachheit halber nicht von Penten ausgegangen, sondern von Ethen. Grundsätzlich ist dieser Mechanismus aber an allen Alkenen gleich!

Mechanismus der elektrophile Addition am Beispiel des Ethanol:

- 1) Kurzzeitige Dipole beim Brom sorgen für eine Anziehung zwischen dem elektropositiveren Bromatom und der Doppelbindung, welche ja eine geballte „Ladung“ von Elektronen auf wenig Raum darstellt und somit minimal negativ geladen ist.
- 2) Als Folge wird das Brommolekül heterolytisch gespalten (in Br^+ und Br^-).
- 3) Das positivere Bromion wird von der Doppelbindung angezogen und bildet einen Übergangskomplex mit dem Ethen. Die Doppelbindung wird dabei aufgespalten.



4) Es bildet sich eine feste Bindung zwischen dem unteren Kohlenstoff und dem Bromion, da die Doppelbindung sozusagen wie ein Fensterladen „aufklappt“. In der Folge ist das obere C-Atom allerdings nur noch dreibindig und somit positiv geladen (=Carbeniumion). Die fehlende Bindung bringt das zweite (negative) Bromion mit.

5) Kohlenstoff und Brom vereinigen sich. Es ist ein Alkan entstanden. Die Doppelbindung ist nicht mehr vorhanden. Ihre Elektronen sind nun ein Teil der Bindungen zu einem Bromatom.

Hinweise zur elektrophilen Addition:

- Additionen finden an Doppelbindungen und Dreifachbindungen statt.
- Auch H_2 , Halogenwasserstoffe (z.B. HCl), H_2O und ähnliche Stoffe, können Additionen auslösen
- Man spricht von einer elektrophilen Reaktion, da diese durch elektrostatische Ladungen (positive und negative Ladungen) induziert wird und Ladungen auch im weiteren Reaktionsverlauf eine Rolle spielen.
- Das Hauptmerkmal der elektrophilen Addition ist der Angriff eines „Elektrophilen“, also eines positiv geladenen Teilchens.
- Der Übergangszustand an der Doppelbindung, in dem Moment wo sie aufgespalten wird, heißt auch π -Komplex.
- Dem gegenüber gibt es noch die nukleophile Additionen/ Substitution. Hier greift ein negatives Teilchen die positive Ladung des Nukleus (=Atomkerns) der Kohlenwasserstoffkette an.
- Typische nukleophile Angriffe gehen von Sauerstoff (z.B. bei einer Hydratisierung), Stickstoff (bei der Addition von Aminen NH_2), dem Carbo(An)ion oder Schwefel aus.

Beispiele für Additionsreaktionen

- Hydrierung: Addition von Wasserstoffionen
- Halogenierung: Addition von Halogenen
- Hydrohalogenierung: Addition von HF, HCl, HBr oder HI
- Hydratisierung: Addition von Wasser
- Sulfonierung: Addition von Schwefeltrioxid (SO_3)²⁻
- Addition von Schwefelsäure

Der π -Komplex:

Ein π -Komplex ist eine instabile Koordinationsverbindung. Beteiligt sind immer Elektronenpaare oder Doppelbindungen (π -Orbitale, welche π -Molekülorbitale ausbilden!) und ein Reaktionspartner (ein Ion oder ein Metall).

Meist findet man π -Komplexe in der organischen Chemie bei der elektrophilen Addition. Auch bei Substitutionsreaktionen sind sie gelegentlich zu finden (z.B. zwischen Halogenen und einer Doppelbindung oder einem aromatischen System wie bei Benzol).

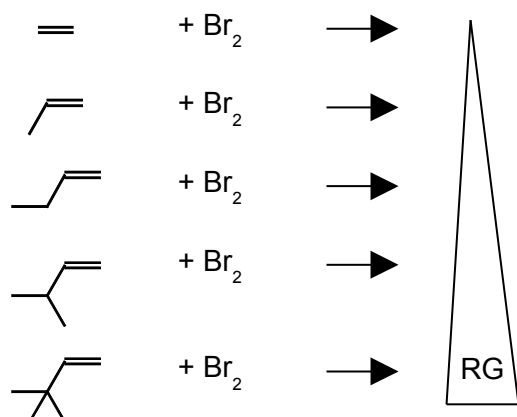
Besonderheit Regioselektivität

Erinnere dich an den **Induktiven Effekt**. Durch unterschiedliche Elektronegativitätswerte von Atomen in einer Atombindung wird diese polarisiert und der elektroneivere Partner zieht die Elektronen zu sich näher heran. Es sinkt entsprechend an anderen Atomen die Elektronendichte.

-I-Effekt: Ein Atom oder Molekülteil entzieht einem benachbarten C-Atom Elektronendichte => Nucleophile greifen besser an. (z.B. Halogenatome, Sauerstoffatome)

+I-Effekt: Ein Atom oder Molekülteil erhöht die Elektronendichte an einem benachbarten C-Atom => Elektrophile greifen besser an. (z.B. Alkylgruppen)

Das Bromidion greift also, wenn verschiedene Substituenten an den beiden Doppelbindungs-„C“ vorliegen, das weniger stark substituierte C-Atom an, da dies eine niedrigere Elektronendichte aufweist. (nicht in diesem Bsp.!))

Kettenlänge und die daraus folgende Geschwindigkeit der elektrophilen Addition

Je länger die Alkylkette, desto größer ist der +I-Effekt des Alkyl-Restes → höhere Elektronendichte der Doppelbindung → schnellerer Angriff des Elektrophils

Aufgaben zur elektrophilen Addition:

1. Welche Produkte entstehen bei der Reaktion von 2-Buten mit HCl?
2. Würde man stattdessen 3-Hexen nehmen, wäre das Ergebnis dann vergleichbar?
3. Führe eine Addition an 1-Hexenol durch. Wie viel verschiedene Produkte erhält man?
4. Erkläre das Energiediagramm der Addition
5. komplexere Additionen: Isobuten, 1-Methyl 1Cyclohexen und Hexen mit HCl, Hbr
6. Erstelle eine Übersicht über typisch elektrophil bzw. nukleophil angreifende Teilchen.

Zusatzinformationen

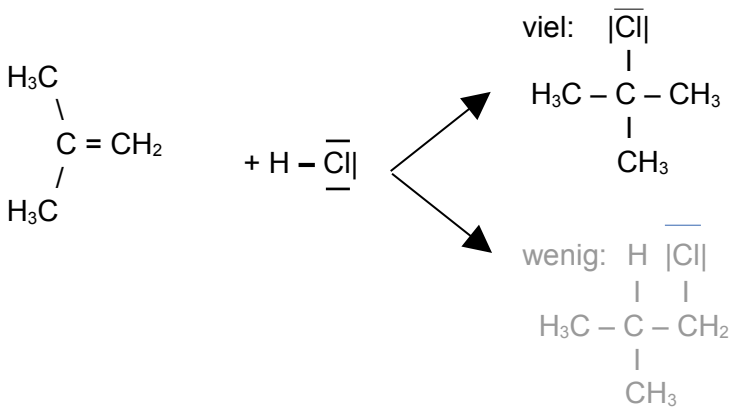
http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_Addition

http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Addition

<http://de.wikipedia.org/wiki/Pi-Komplex>

Regioselektivität bei der elektrophilen Addition

Additionen von Verbindungen des Typs H–X bringen in der Regel mehrere Produkte hervor. Es entstehen Produktgemische. Allerdings sind die prozentualen Anteile meist deutlich verschieden:



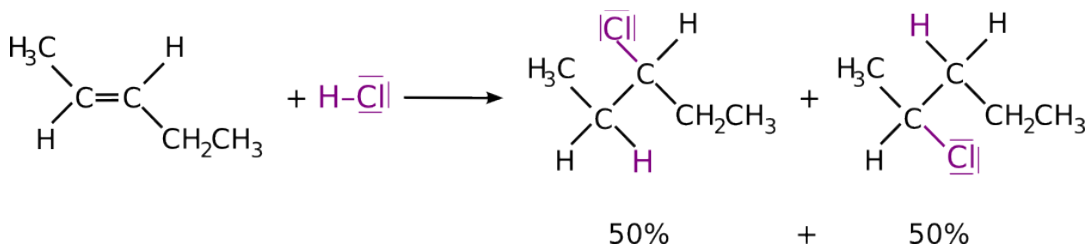
Die beiden in Frage kommenden Kohlenstoffe des Ausgangsstoffes (=Edukt) unterschieden sich durch ihre Substituenten. Eines trägt nur Wasserstoffatome, das andere keine Wasserstoffatome. Stattdessen ist es mit zwei Kohlenstoffen verbunden.

Man erkennt sofort, dass das Proton des H–Cl das weniger substituierte Kohlenstoffatom Angriff und an diesem gebunden wird. Ursache ist der Induktive Effekt² der Kohlenstoffatome, die sozusagen (sehr minimal) Elektronen schiebend die Kernladung des angegriffenen Kohlenstoffs erhöhen. Dieser +I-Effekt stabilisiert also ein mögliches Zwischenprodukt mit einem Carbeniumion, was letztlich die Aktivierungsenergie für diesen Schritt herabsetzt und so zur Folge hat, dass dieser Weg bevorzugt wird.

Regel von Markovnikov (1869):

Diese Beobachtung hat auch der russische Chemiker Markovnikov gemacht. Er formulierte eine Regel:

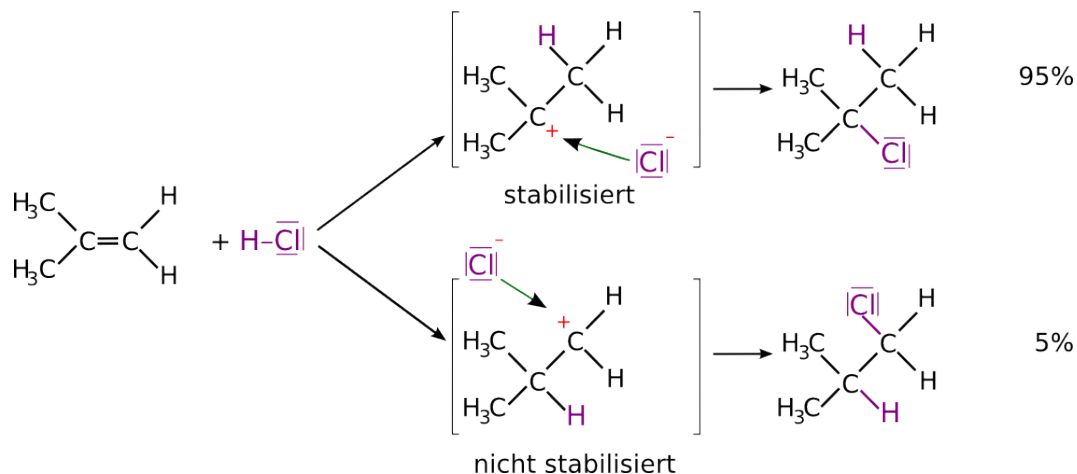
Alkene, die ähnlich durch unsymmetrische Stoffe (z.B. H-Cl, H-F, H-Br, H-OH, Alkohole usw.) substituiert werden, liefern bei der Addition Produktgemische. Dabei wird das Produkt bevorzugt entstehen, bei dem sich der elektrophilere Teil (z.B. das Halogenion) des angreifenden Stoffes an dem Kohlenstoff, der die meisten Wasserstoff-Atome besitzt, anlagert. (H⁺ greift zum Beispiel dort an, wo die meisten H bereits gebunden sind!)



² Der Induktive Effekt (I-Effekt), der sowohl als +I-Effekt (=elektronenschiebend) als auch als -I-Effekt (=elektronenziehend) auftritt, wird durch funktionelle Gruppen oder auch einzelne Atome ausgelöst.

Aber was ist die Ursache für ungleiche Verteilungen zwischen beiden Produkten?

Oft sind die beiden möglichen Produkte aber nicht 50%:50% verteilt. Der Grund ist, dass das elektrophile Teilchen an die Doppelbindung so addiert, dass das stabilere Carbenium-Ion als Übergangszustand gebildet wird. Generell ist der Übergangszustand schon sehr instabil, so dass die Stabilisierung durch den +I-Effekt bevorzugt wird:



Zusatzinformationen

http://de.wikipedia.org/wiki/Induktiver_Effekt

<http://de.wikipedia.org/wiki/Markownikow-Regel>

Gute elektrophile Teilchen

Gute elektrophile Teilchen sind Carbokationen und H^+ sowie generell alle Lewis-Säuren. Allerdings darf man nicht alle Regeln, welche für nukleophile Teilchen gelten einfach umkehren. Auch elektrophile Teilchen sollten möglichst klein sein!

Beispiele: H^+ , $FeCl_3$, Cl_2 , NH_4^+

Cl_2 vor allem aufgrund kurzzeitiger Ladungsverschiebungen (temporäre Dipole).

Zwei Carbokationen - Carbeniumion und Carboniumion

Als Carbokationen bezeichnet man positiv geladene Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffmolekülen.

Man unterscheidet man zwischen **Carbeniumionen** mit drei Substituenten und **Carboniumionen** mit fünf Bindungen.

Ein solches Carboniumionen ist das CH_5^+ (=Methonium-Ion). Dieses Ion ist aber aufgrund seiner kurzzeitigen Fünfbindigkeit sehr selten! Da am Methan ja kein freies Elektronenpaar vorhanden ist, „muss“ sich das Proton ein Elektronenpaar mit einem Kohlenstoffatom und einem anderen Wasserstoffatom teilen.

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Carbeniumion>

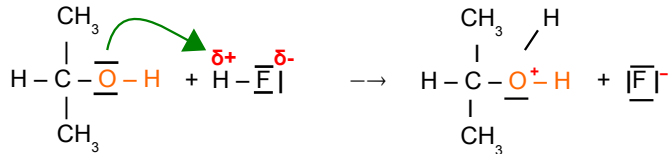
<http://de.wikipedia.org/wiki/Carbokation>

Nukleophile Substitution

Eine für Alkohole typische Reaktion ist die Substitution.

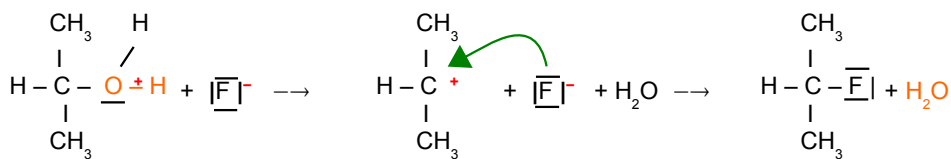
Sie läuft in zwei Schritten ab, einer vorherigen Protonierung und der anschließenden Substitution.

1. Protonierung durch das Proton der angreifenden Säure (nur bei Angriff an Hydroxidsubstituenten nötig)



2. Angriff des negativen Halogenions (=des Nucleophils)

Erste Möglichkeit SN₁: Erst Abspaltung des Wassers, dann Angriff des Halogenions

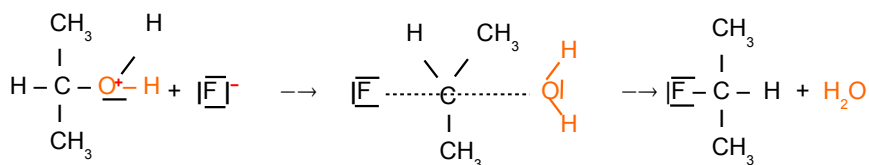


Findet ein Angriff am OH⁻ statt, muss vorher protoniert werden (dieser Schritt entfällt, wenn andere Substituenten angegriffen werden!). Durch die Protonierung entsteht ein positiviertes Sauerstoffatom (das ist bei der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs sowieso schon fast unerträglich für diesen ;-)), die Ladung übt einen elektronenziehenden Effekt aus, der Elektronen vom Kohlenstoff abzieht, so dass es letztlich zur Abspaltung von Wasser kommt.

Das nun angreifende nukleophile Teilchen muss mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen.

Zweite Möglichkeit SN₂: Gleichzeitige Abspaltung und rückseitiger Angriff des Halogenions

Läuft die Abspaltung und der Angriff gleichzeitig ab, also beide Teilchen einen Einfluss auf die Reaktion haben, so spricht man auch von einer bimolekularen Substitution.



Nach dem SN₂-Mechanismus läuft beispielsweise die Bromierung von Ethanol ab.

Merke: Die Bindung zum abgehenden Substituenten wird in dem Maße gelöst, wie sich die Bindung zum Nucleophil bildet.

**Je stabiler das Carbokation ist (also durch +I-Effekte stabilisiert), desto eher ist der SN₁-Mechanismus gegenüber dem SN₂-Mechanismus begünstigt.
⇒ tertiäre Alkohole reagieren eher nach SN₁, primäre eher nach SN₂.**

Nach welchem Mechanismus eine Reaktion abläuft, ist vor allem von der Molekülstruktur der Ausgangsstoffe, der Abgangsgruppe (=Nucleofug (von fugere = fliehen)) sowie vom Lösungsmittel abhängig. Polare Lösungsmittel, erleichtern das Lösen des Carbokations, so dass durch sie SN₁ bevorzugt wird. Generell gilt: Ist das Zwischenprodukt (also das Carbokation) durch +I-Effekte stabilisiert, so ist SN₁ wahrscheinlicher.

Starke Nucleophile (mit negativer Ladung) neigen eher zu SN₂.

Alkylgruppen wirken in Vergleich zu Wasserstoff elektronenspendend und stabilisieren insofern das Carboniumion und begünstigen dadurch die Eliminierung.

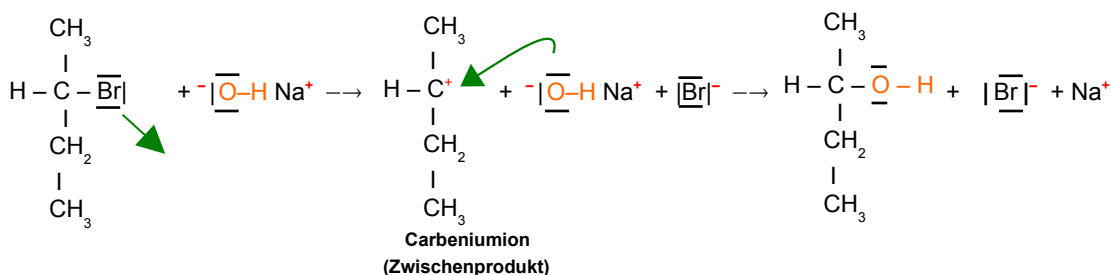
Aufgaben zur Nukleophilen Substitution

1. 2-Brombutan reagiert mit Natronlauge.

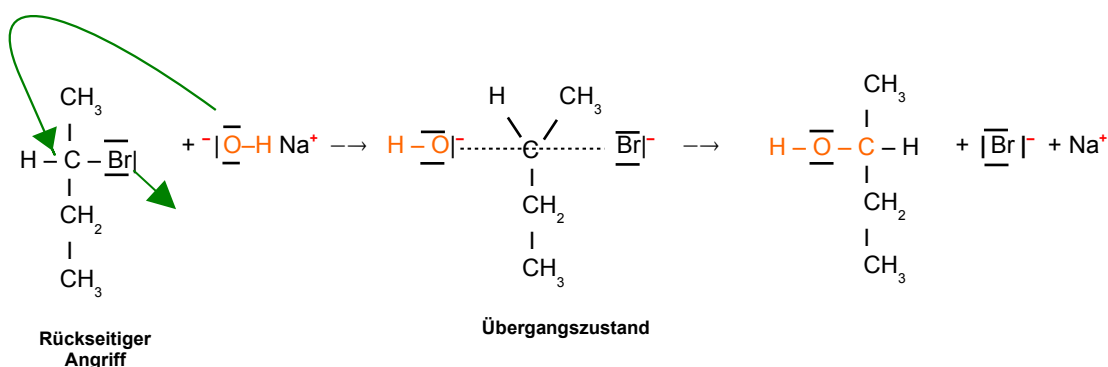
- Formuliere für beide Möglichkeiten den Reaktionsmechanismus
- Benenne das Produkt
- Welchen Mechanismus hältst Du für wahrscheinlicher?

Lösung Aufgabe 1:

a) 1. Möglichkeit SN₁: Erst Abspaltung des Bromids, dann Angriff des Hydroxids



2. Möglichkeit SN₂: Gleichzeitige Abspaltung und rückseitiger Angriff des Hydroxidions



Zusatzinformationen:

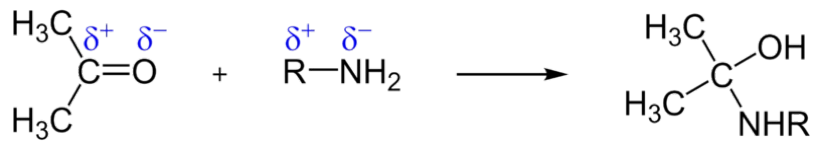
http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Substitution

Nukleophile Addition an C=X-Mehrfachbindungen

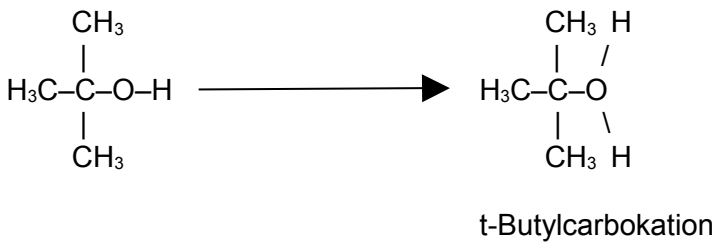
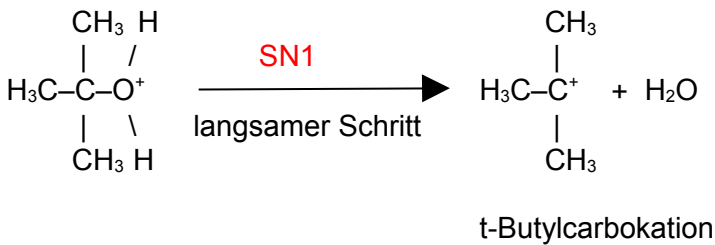
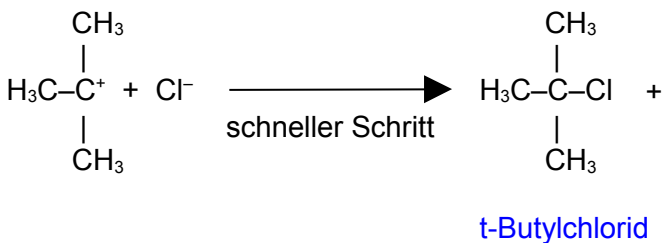
CX-Mehrfachbindungen kommen in folgenden Atomgruppen vor:

- Carbonylgruppe
- Thiocarbonylgruppe
- Isocyanatgruppe
- Azomethingruppe
- Cyanidgruppe
- Isocyanidgruppe

Bildung eines Amins durch nukleophile Substitution:



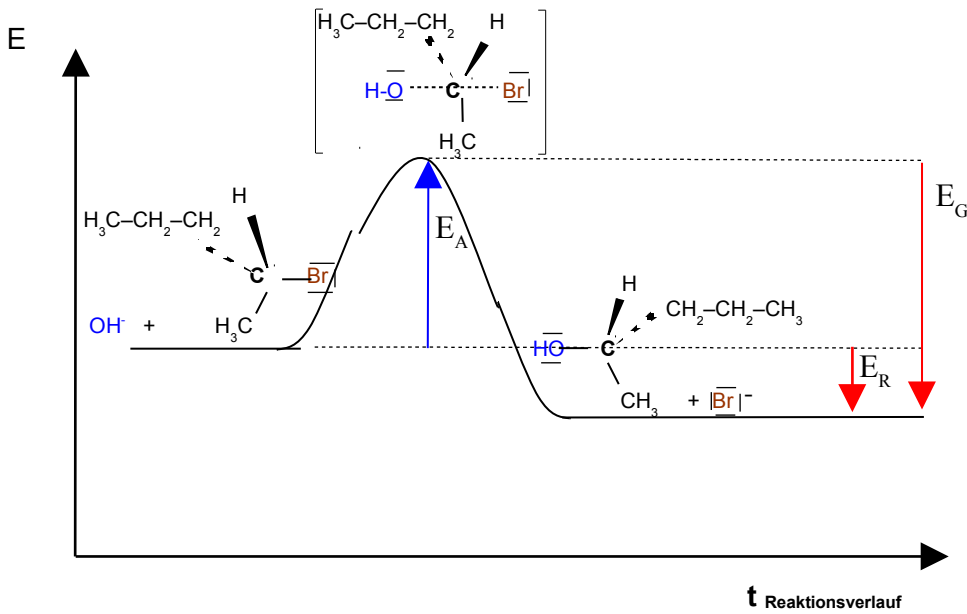
Quelle Bild: Gny Public License und cc-by-sa-3.0 by wikicommonsuser thiesi - thank you;
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nucladd3.png>
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.de>
http://en.wikipedia.org/wiki/de:GNU-Lizenz_f%C3%BCr_freie_Dokumentation

Reaktionskinetik: Geschwindigkeitsvergleich der Teilschritte bei SN₁**1. Schritt: Protonierung (schnell)****2. Schritt: geschwindigkeitsbestimmend (langsam):****3. Schritt: Anlagerung des Chloridions (schnell)**

Das t-Butylcarbokation reagiert gleich schnell mit HCl, HBr und HI. Ursache ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der zweite Schritt ist und dieser unabhängig von den verwendeten angreifenden Säuren ist.

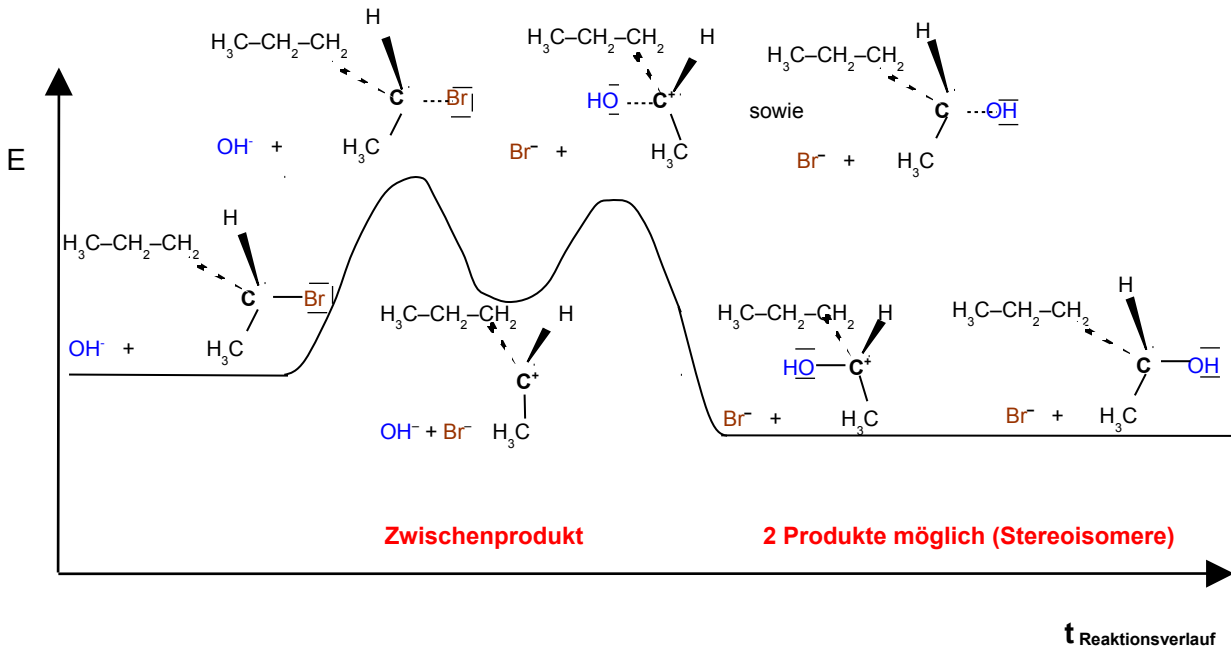
Kann man anhand der Energiediagramme SN1 und SN2 unterscheiden?

SN2: Bildung eines nicht isolierbaren Übergangszustandes



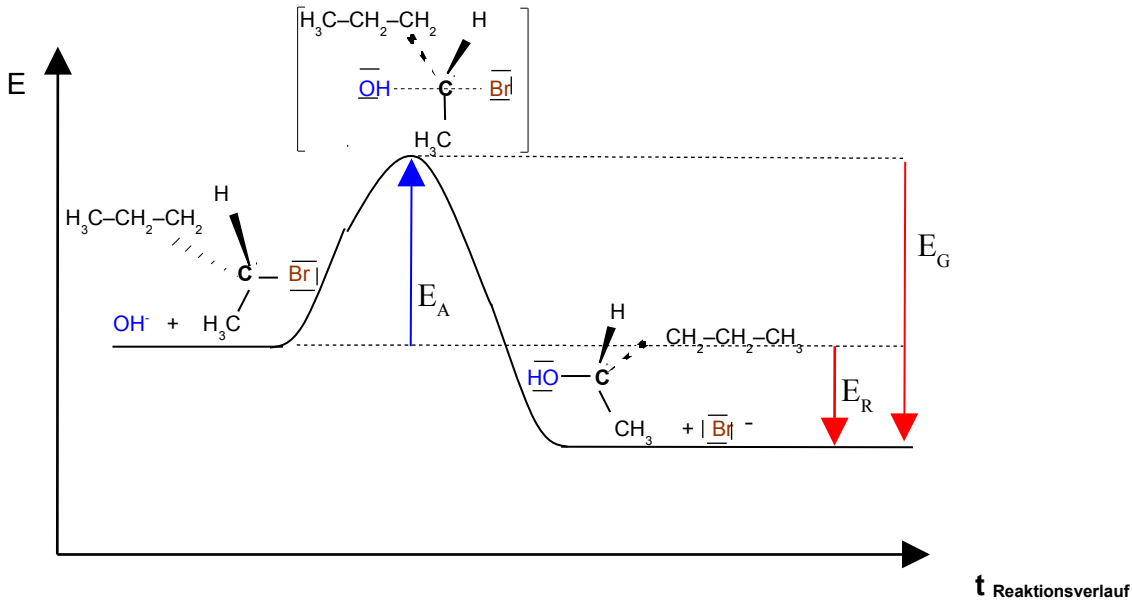
E_A = Aktivierungsenergie, notwendig zum Auslösen der Reaktion
 E_R = Reaktionsenergie (ΔH), Energieüberschuss, der bei exothermen Reaktionen frei wird
 E_G = Gesamt freiwerdende Energie

SN1: Bildung eines evtl. isolierbaren Zwischenproduktes



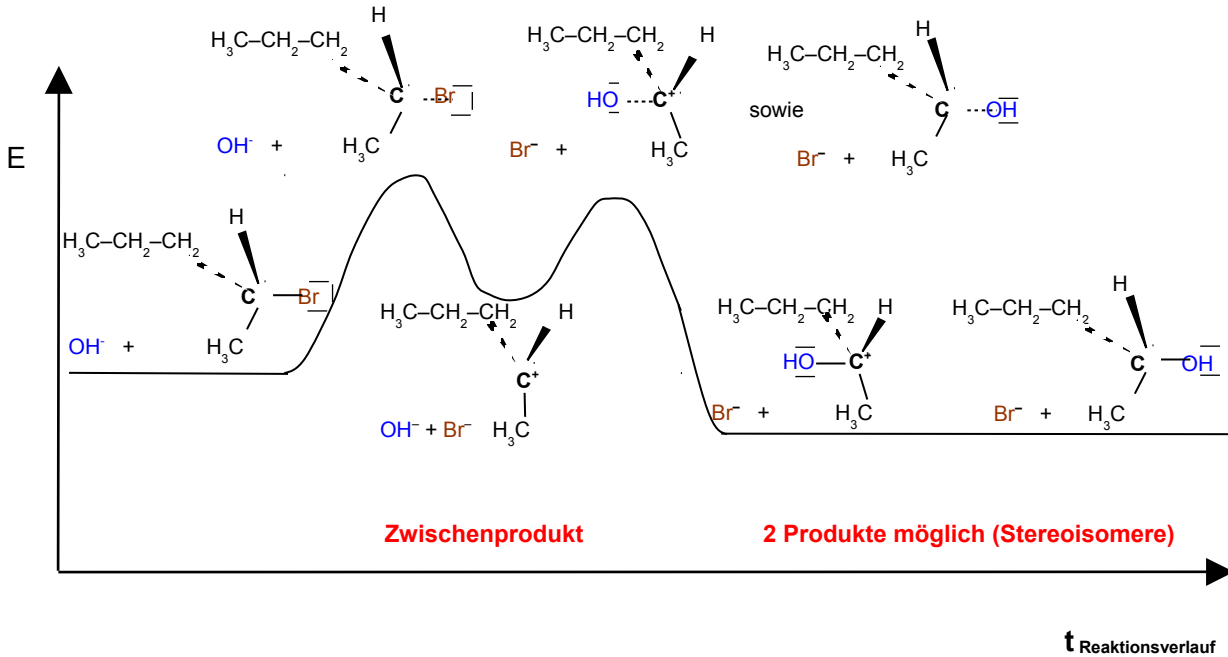
Die Energiediagramme der SN1 und SN2 von Brompentan mit Hydroxidionen

SN2: Bildung eines nicht isolierbaren Übergangszustandes



E_A = Aktivierungsenergie, notwendig zum Auslösen der Reaktion
 E_R = Reaktionsenergie (ΔH), Energieüberschuss, der bei exothermen Reaktionen frei wird
 E_G = Gesamt freiwerdende Energie

SN1: Bildung eines evtl. isolierbaren Zwischenproduktes



Was ist Nucleophilie?

Nucleophile Substitutionen sind sehr häufig in der organischen Chemie anzutreffen, was auch auf die große Vielfalt der vorhandenen Reaktionspartner zurückzuführen ist. Dabei findet immer der Angriff des Nucleophils und das Verlassen der Abgangsgruppe als Reaktion statt. Man spricht in diesem Fall sogar von einem „Wettbewerb“.

Gute nucleophile Angriffe gehen von Anionen aus, welche in der Regel als Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze der Reaktion zugefügt werden. Also negative Ionen, wie z.B. Cl^- , Br^- , R-COO^- usw. Aber auch partialnegative Atome können angreifen - sie sind dementsprechend schwächer nucleophil. Typische Nucleophile sind sogenannte Lewis-Basen (ein Konzept über Säuren und Basen, welches in der Schule keine große Rolle spielt. Im Mittelpunkt stehen bei diesem Konzept nicht die Protonen, sondern Elektronenpaare. Säuren sind in diesem Konzept Elektronenpaarakzeptoren, Basen sind Elektronenpaardonatoren). Typische Lewisbasen sind Anionen mit freien Elektronenpaaren, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Alkohole, Amine, Ammoniak, Aromate usw.

Was sind gute Nucleophile

Wie stark ein Stoff nucleophil ist, wird von mehreren Faktoren beeinflusst:

- Elektronegativität des betreffenden Elements
(Da elektronegative Elemente ihre freien Elektronenpaare stärker anziehen ist ein gutes nucleophil besser nicht so elektronegativ.)
- Polarisierbarkeit (Abhängigkeit vom Atomdurchmesser)
- bereits vorhandene Substituenten am Angriffszentrum
(große Substituenten behindern den nucleophilen Angriff)
- Löslichkeit der betreffenden Verbindung
(Generell verringern Lösungsmittel die Nucleophilie, da eine Hydrathülle bei Wasser, bzw. eine Solvathülle bei unpolaren Verbindungen das Nucleophil abschirmt.)
- Ladung (negative Ladungen oder Partialladungen sind ein großer Vorteil)
- Größe (Je größer das angreifende Teilchen, desto mehr wird es dabei sterisch behindert.)

Beispiele:

- Anionen: Cl^- , Br^- , R-COO^- , S^{2-}

- Alkoholate: $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-O}^- + \text{Na}^+$

- Säurereste der Carbonsäuren (Carboxylat-Anionen) $\text{H}_3\text{C-C(=O)-O}^- + \text{Na}^+$

- Thiooate (Thio = Schwefel) $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-S}^- + \text{Na}^+$

- Cyanide $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{N}^- + \text{Na}^+$

Wie man am letzten Beispiel sieht, können auch Moleküle mit freien Elektronenpaaren als Nucleophile reagieren. Zu den potentiellen Reaktionspartnern gehört somit also auch Wasser oder Amine ($\text{H}_3\text{C-NH}_2$).

Nucleophilie ist also eine kinetische Größe, die Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion in Bezug auf ein bestimmtes Ion oder Molekül erlaubt.

Zusatzinformationen:

Da Nucleophile immer freie Elektronenpaare haben sind sie somit auch immer Basen und können so auch Eliminierungsreaktionen auslösen.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Nucleophilie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Lewis-Base>

Gegenüberstellung SN1/ SN2

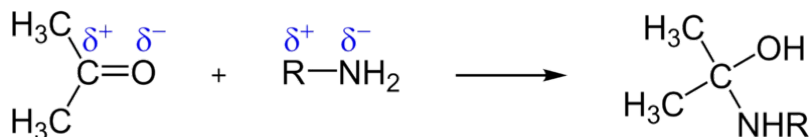
	SN1	SN2
R-CH ₃	Findet nicht statt	Mit guten Nucleophilen sehr schnell
R-CH ₂ -CH ₃ (primärer Kohlenstoff)	Findet nicht statt	Mit guten Nucleophilen sehr schnell.
R-CH-(CH ₃) ₂ sekundärer Kohlenstoff	Nur langsam. Beschleunigung mit Katalysator oder durch Anwesenheit von Protonen	Langsam. Beschleunigung möglich wenn die Konzentration an Nucleophilen hoch ist und nichtprotonische Lösungsmittel vorliegen
R-C-(CH ₃) ₃ tertiärer Kohlenstoff	schnell, vor allem in polaren Lösungsmitteln, protonieren Lösungen oder mit Katalysator	Sehr laaaaaangsaamaam

Beachte:

- Bei SN1 liegt keine Stereospezifität vor! Bei SN2 schon!
- Als Katalysator kann das Salz ZnCl₂ zum Einsatz kommen
- Cl⁻, Br⁻ usw. sind gute Nucleophile.

Aufgaben

1. Erkläre:



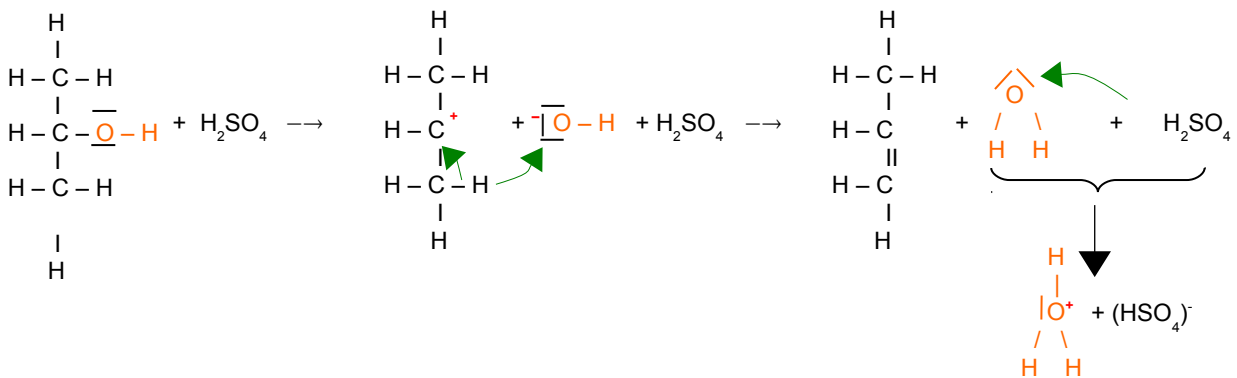
2. Erstelle eine Liste mit guten nucleophilen und guten elektrophilen Teilchen

Die Eliminierung

Bei der Eliminierung wird aus einem Alkan ein Alken, es findet also die Bildung von Mehrfachbindungen statt.

Ein einfaches Beispiel ist die Eliminierung von Alkoholen. So ist es leicht, mit Schwefelsäure aus Propanol Propen zu bilden. Aus dem Propanol hat sich Wasser abgespalten (Die Abspaltung von Wasser aus einer Verbindung wird auch als Dehydratisierung bezeichnet.). Dehydratisierungen finden z.B. bei Alkoholen in Gegenwart von konzentrierten Säuren (wie H_2SO_4 oder H_3PO_4) statt.

Mechanismus der Eliminierung:



Eliminierung

Die Eliminierung ist ein weiterer Reaktionsmechanismus organischer Substanzen. Bei der Eliminierung wird aus einem Alkan ein Alken, es findet also die Bildung von Mehrfachbindungen statt.

Ein einfaches Beispiel ist die Eliminierung von Alkoholen. So ist es leicht, mit Schwefelsäure aus Propanol Propen zu bilden.

V1: 2-Propanol wird mit Schwefelsäure erhitzt.

B1: Es entweicht ein farbloses Gas.

V2: Das Gas wird durch gelbes Bromwasser geleitet

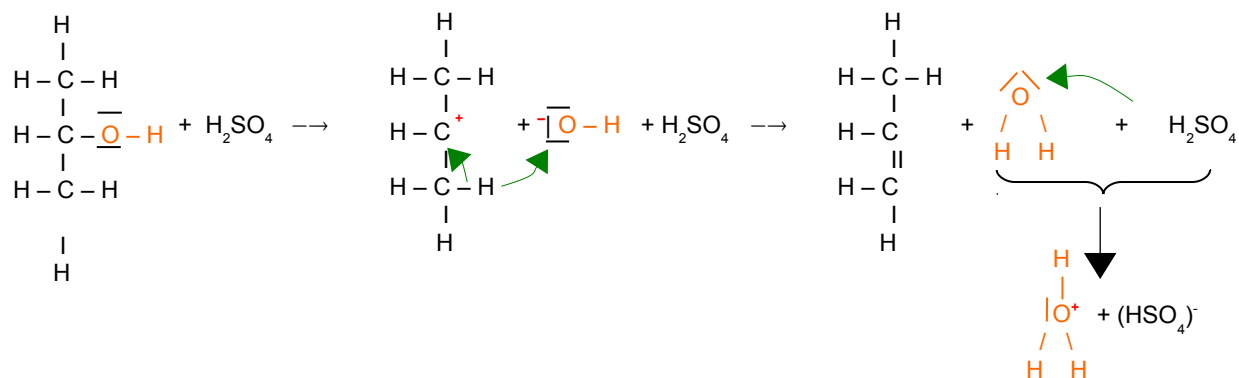
B2: Das Bromwasser entfärbt sich

S2: Es muss ein Alken/ Alkin vorgelegen haben, da an diesen durch Bromwasser eine Addition stattfindet

S: Es ist Propen entstanden, welches Bromwasser entfärbt (durch eine sofortige Addition des Broms an die Doppelbindung). Aus dem Propanol hat sich Wasser abgespalten.

Die Abspaltung von Wasser aus einer Verbindung wird auch als Dehydratisierung bezeichnet. Dehydratisierungen finden z.B. bei Alkoholen in Gegenwart von konzentrierten Säuren (wie H_2SO_4 oder H_3PO_4) statt.

Mechanismus der Eliminierung:



Der Mechanismus ist relativ leicht verständlich. Die Schwefelsäure löst die Reaktion aus, da sie eine recht hohe Affinität zu Laugen (also Hydroxiden ($=\text{OH}^-$)) hat. Die alkoholische Hydroxidgruppe trennt sich mit dem Elektronenpaar vom Alken und hinterlässt einen dreibindigen Kohlenstoff. Das Molekül gleicht es dadurch aus, dass es ein Wasserstoffatom ohne Elektron (also ein Proton) abspaltet und diese Bindung dazu nutzt, eine Doppelbindung zu bilden. So haben wieder alle Kohlenstoffe in der Verbindung Edelgaskonfiguration. Ein Alken ist entstanden.

Das freigewordene Proton sowie ein Proton der Schwefelsäure verbinden sich gemeinsam mit der Hydroxidgruppe. Sie bilden H_3O^+ . Aus der Schwefelsäure wurde der Säurerest Hydrogensulfat.

Tipp: Bei heterolytischen Spaltungen bekommt in der Regel der elektronegativere Bindungspartner das Bindungselektronenpaar zugeteilt.

E1: Voraussetzung für die Eliminierung ist die Bildung eines Carbeniumions

E2: Bei diesem Mechanismus erfolgt das Abspalten eines Protons (mit Hilfe einer Base) und das Abspalten des Bromid-Ions gleichzeitig. Das heißt es entsteht kein Carbokation als Interdukt. Die E2 hingegen ist ein konzertierter Prozess. Es werden keine Carbeniumionen gebildet.

Eliminierung und nukleophile Substitution sind Konkurrenzreaktionen!

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Eliminierungsreaktion>

Was entsteht eigentlich für eine Säure?

Wenn Schwefelsäure mit Wasser in Verbindung kommt, dissoziiert sie in die Ionen H^+ und $(\text{HSO}_4)^-$ bzw. 2H^+ und $(\text{SO}_4)^{2-}$.

Das ist so bei starken Säuren - sie dissoziieren vollständig!

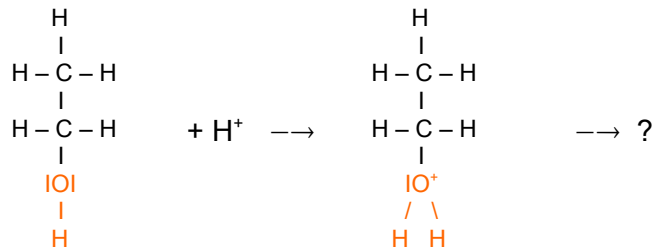
Nun muss man unterscheiden:

- Ist also das Produkt wasserfrei, dann entstehen keine Ionen, sondern nur Schwefelsäure.
- Liegt auch etwas Wasser vor (häufig der Fall - z.B. durch den Alkohol, der nicht rein war oder durch Wasser bei den Ausgangsstoffen oder weil sogar Wasser entsteht), dann bilden sich die Ionen 2H^+ und $(\text{SO}_4)^{2-}$.

Hat die Konzentration der Edukte einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus?

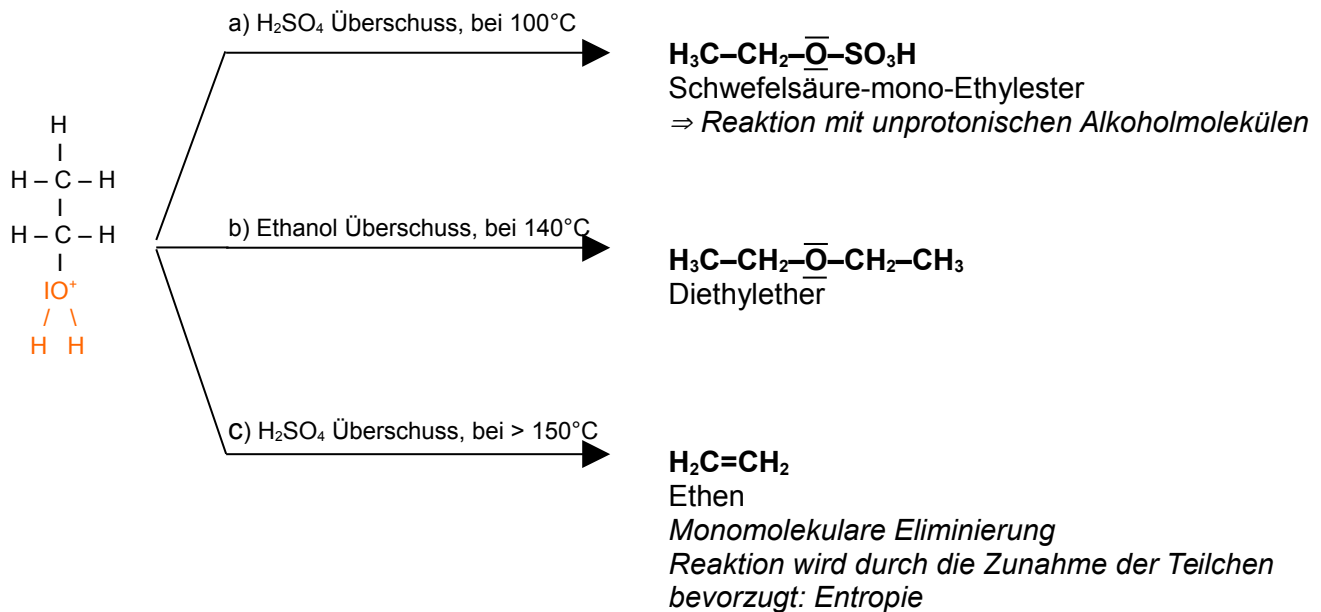
Versuch: Reaktion von Ethanol mit Schwefelsäure

Nach der anfänglichen Protonierung des Ethanols entsteht das Ethyloxoniumion



Ethyloxoniumion
⇒ Reaktion mit Hydrogensulfation

Nun gibt es drei Möglichkeiten:



⇒ Die Wahl der Reaktionsbedingungen steuert die Reaktion (d.h. nicht nur Temperatur oder Druck, auch die Konzentration der Edukte beeinflusst die Reaktion).

z.B.: Primäre Alkohole bevorzugen den S_N2-Mechanismus

Mesomerer Effekt

Wird im Kapitel Aromaten erklärt

Übersicht über typische Reaktionen der org. Chemie und ihre jeweiligen Mechanismen

Substitutionsreaktionen:

Radikalische Substitution, SR

Nucleophile Substitution, SN

- Arndt-Eistert-Synthese
- Cannizzaro-Reaktion
- Claisen Esterkondensation
- Grignard-Reaktion
- Knoevenagel-Reaktion
- Prileschajew-Oxidation
- Wurz-Reaktion
- Wurz-Fittig-Synthese

Elektrophile Substitution am Aromaten, SE

Additionsreaktionen:

Elektrophile Addition, AE

- Aldol-Reaktion (basekatalysiert)
- Mannich-Reaktion

Nukleophile Addition, AN

- Aldol-Reaktion (säurekatalysiert)
- Baeyer-Villiger-Oxidation
- Cyanhydrinbildung
- Perkin-Reaktion

Radikaladdition, AR

- Acyloin-Kondensation
- Pinakol-Reaktion (Pinakol-Kupplung)

Eliminierungsreaktionen:

Monomolekulare Eliminierung, E1

- Lossen-Abbau

Bimolekulare Eliminierung, E2

Umlagerungsreaktionen:

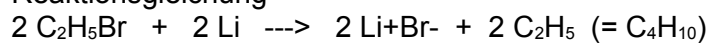
- Wagner-Meerwein-Umlagerung
- Pinakol-Umlagerung
- Fries-Umlagerung
- Keto-Enol-Tautomerie
- Beckmann-Umlagerung
- Benzilsäure-Umlagerung
- Claisen-Umlagerung

Gemischte Mechanismen:

- Erlenmaeyer - Ploechl - Azlacton-Synthese
- Wittig-Reaktion
- Wolff-Kishner-Reduktion

Synthese nach Wurtz

Reaktionsgleichung

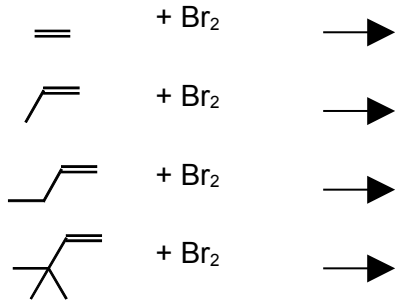


Zusatzinformationen:

http://de.wikipedia.org/wiki/Wurtzsche_Synthese

Wiederholungsaufgaben zu den Reaktionsmechanismen

1. Formulieren sie den Mechanismus der Reaktion von Butan-1-ol mit Iodwasserstoffsäure
2. Welche Mechanismen sind für Alkohole typisch?
3. Der Entzug von Wasser aus einer Verbindung wird auch Dehydratisierung genannt. Formuliere eine solche Reaktion für 2-Propanol und benenne den Reaktionsmechanismus.
4. Vergleiche die Anzahl der theoretisch möglichen Produkte der Reaktion von HCl mit Butan bzw. 1-Buten.
5. Benenne die folgenden Verbindungen und vergleiche anschließend die jeweilige Reaktion mit Brom hinsichtlich der Produkte und der Reaktionsgeschwindigkeit:



6. Gibt man 1-Brompentan mit einer Lauge zusammen bilden sich zwei Phasen (=Schichten).
 - a) Erklären sie dieses Phänomen mit einer allgemeingültigen Regel.
 - b) Beim Erhitzen dieses Gemisches verschwinden diese beiden Schichten (bei gleich bleibendem Volumen). Auch nach dem Abkühlen bleibt nur eine Phase übrig. Erstelle die Reaktionsgleichung und benenne die Produkte.
7. Welche Produkte bilden sich beim Erhitzen von 2 Methyl-2-hydroxy-pentan mit konzentrierter Schwefelsäure?
9. In einigen Fällen bilden sich bei organischen Reaktionen als Zwischenprodukte so genannte Carbeniumionen mit drei Substituenten. Welche Gründe sprechen dafür, dass sie a) überhaupt isoliert werden können und b) nicht sehr lange existent sind?
10. Zeichne alle möglichen Produkte der Dehydratisierung von 3-Methyl-hexan-3-ol. Welches der möglichen Isomere wird prozentual am meisten entstehen?
11. Formuliere die Reaktionsgleichungen von: a) $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ b) $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$.
12. Inwiefern kann man $\text{S}_{\text{N}}1$ und $\text{S}_{\text{N}}2$ anhand des energetischen Verlaufs unterscheiden? Begründe mit einem Energiediagramm.
13. Wie unterschieden sich Zwischenprodukte von Übergangszuständen? Ziehe zur Erklärung nicht nur die verschiedenen Möglichkeiten, sondern auch Stabilitätsgründe sowie Bezüge zum Energiediagramm her.
14. Welche Zwischenprodukte sind bei einer radikalischen Substitution isolierbar?
15. Erstelle eine Übersicht über die drei Dir nun bekannten Reaktionsmechanismen. Erkläre jeden Mechanismus schritt genau und nenne jeweils mögliche Ausgangsstoffe (=Edukte) und mögliche Produkte. Kennzeichne dabei genau die jeweilige Angriffspunkte und unterscheide zwischen den Ladungen der angreifenden Teilchen.