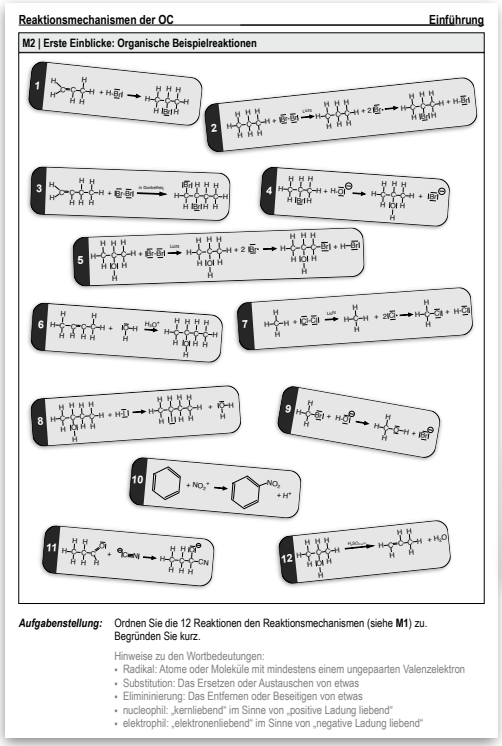
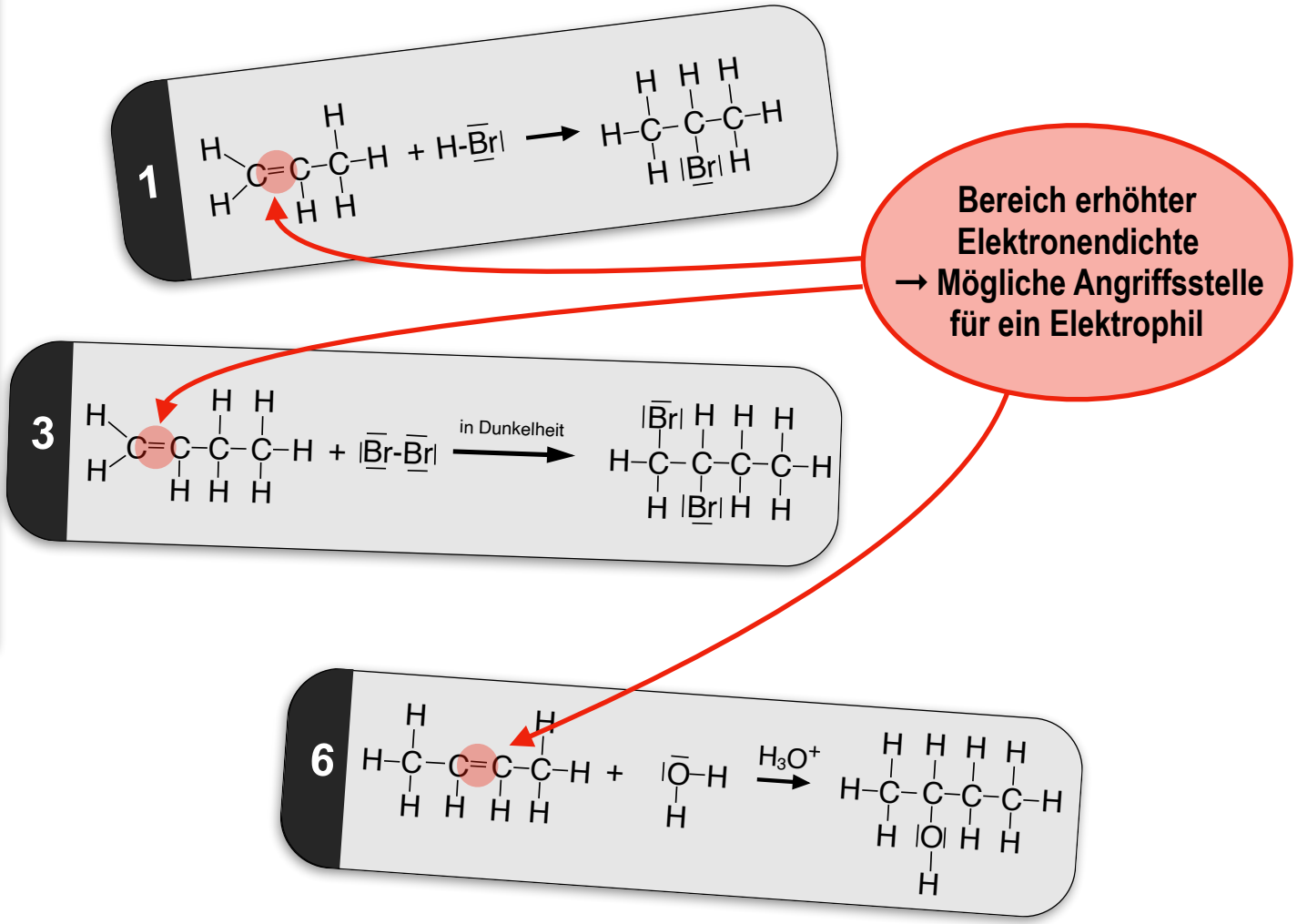


Reaktionsmechanismen der OC — Einführung

M2 | Erste Einblicke: Organische Beispielreaktionen

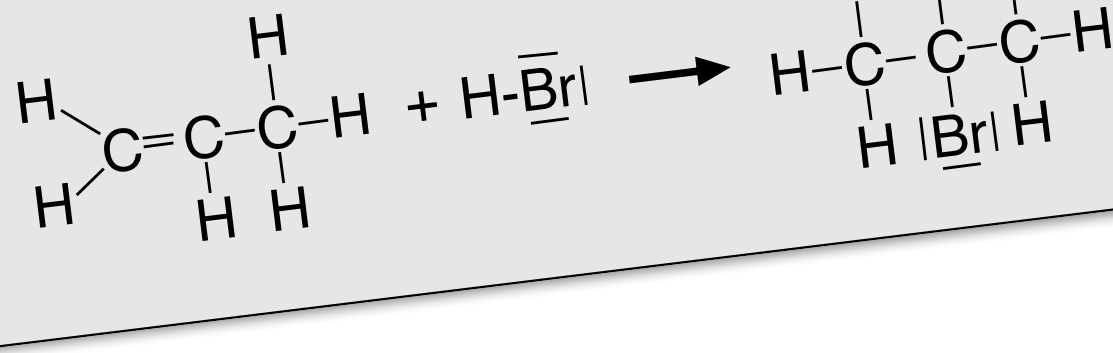
Aufgabenstellung: Ordnen Sie die 12 Reaktionen den Reaktionsmechanismen (siehe **M1**) zu. Begründen Sie kurz.

Hinweise zu den Wortbedeutungen:
- Radikal: Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron
- Substitution: Das Ersetzen oder Austauschen von etwas
- Eliminierung: Das Entfernen oder Beseitigen von etwas
- nucleophil: „kernliebend" im Sinne von „positive Ladung liebend"
- elektrophil: „elektronenliebend" im Sinne von „negative Ladung liebend"



CC BY SA

1



Entwickeln Sie die Einzelschritte der Reaktion für zwei verschiedene Reaktionsansätze:

A **Propengas wird mit HBr-Gas in der Gasphase zur Reaktion gebracht.**

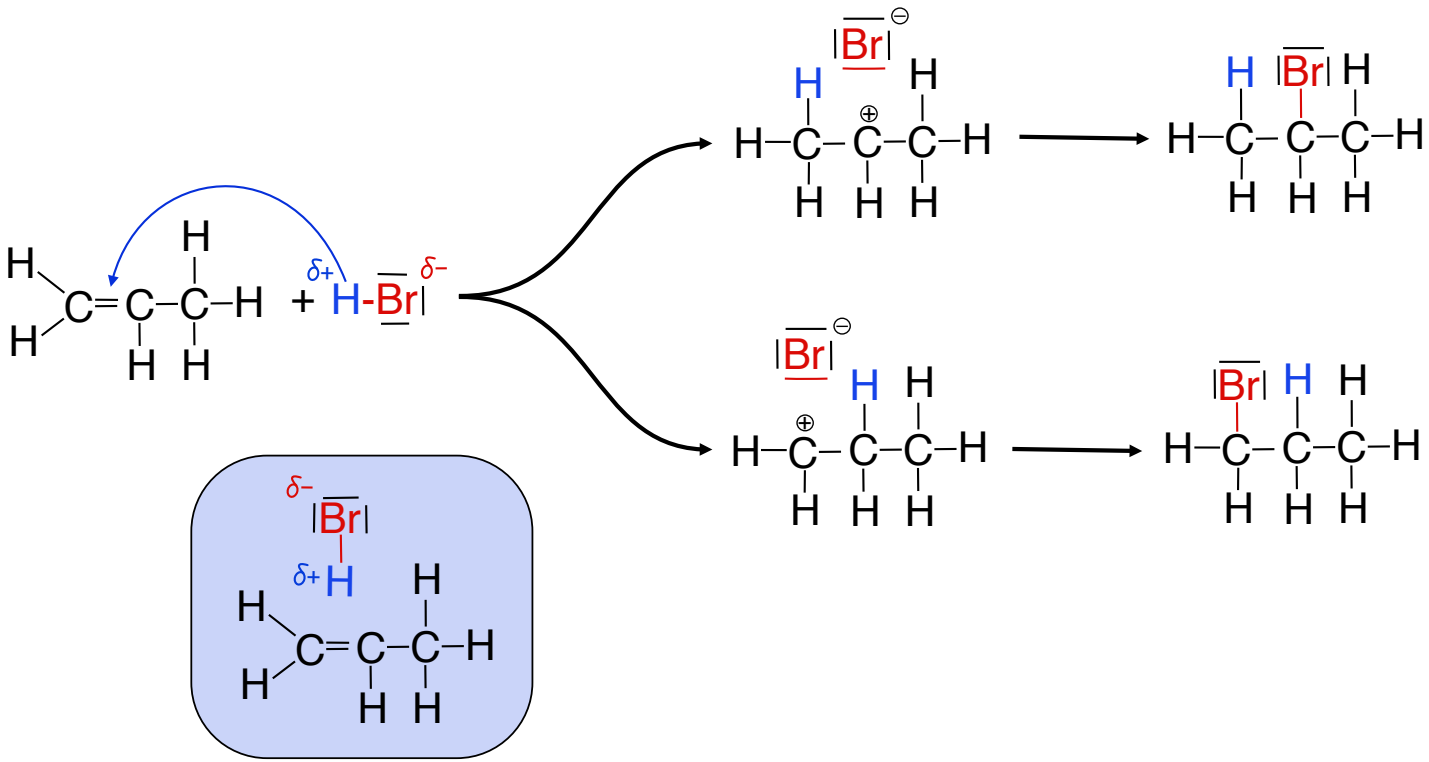
B **Propengas wird in eine HBr-Lösung (Bromwasserstoffsäure) geleitet.**

Diskutieren Sie auch das Auftreten möglicher Nebenprodukte.

CC BY SA

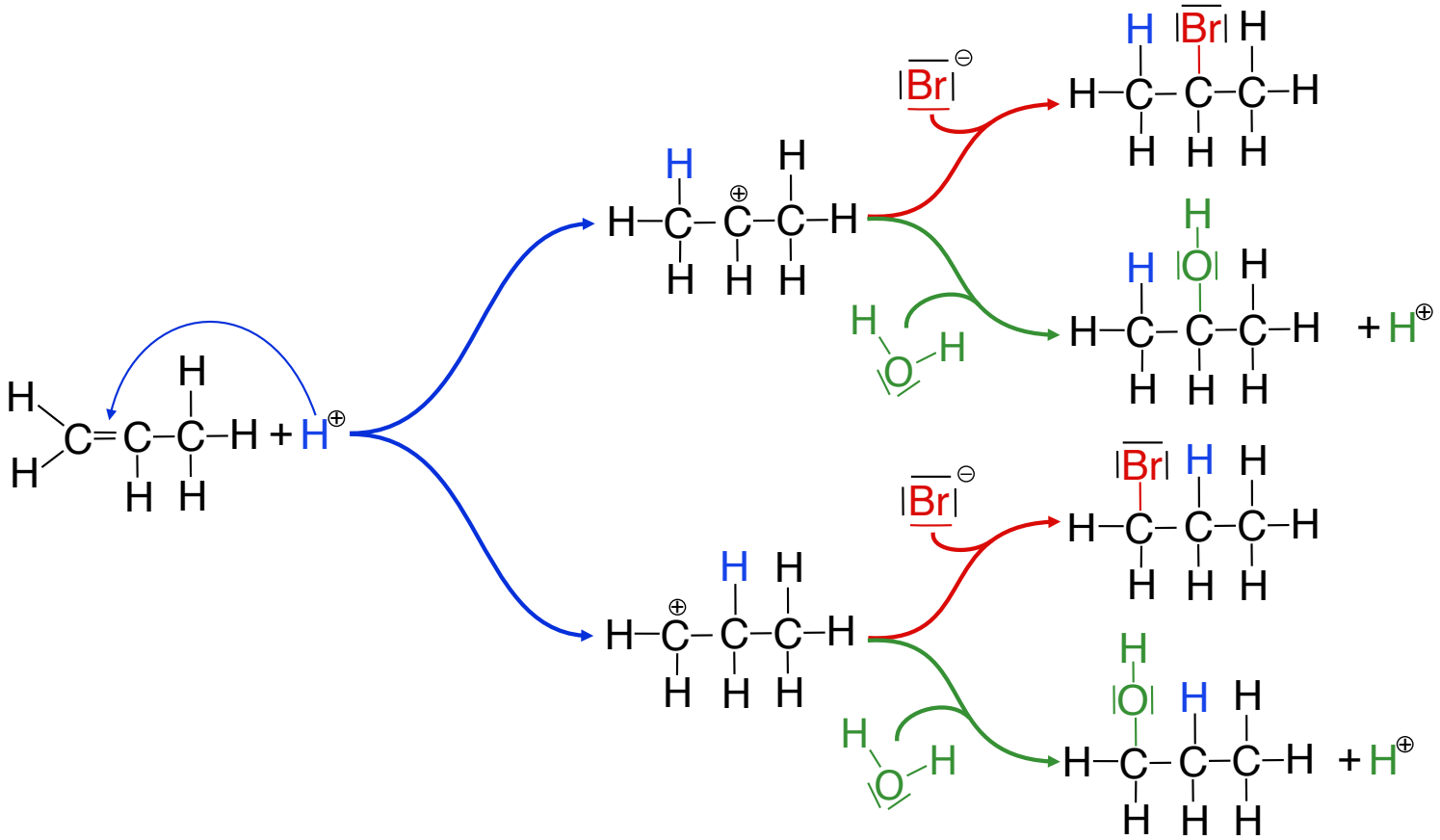
A

Propengas wird mit HBr-Gas in der Gasphase zur Reaktion gebracht.



B

Propengas wird in eine HBr-Lösung (Bromwasserstoffsäure) geleitet.

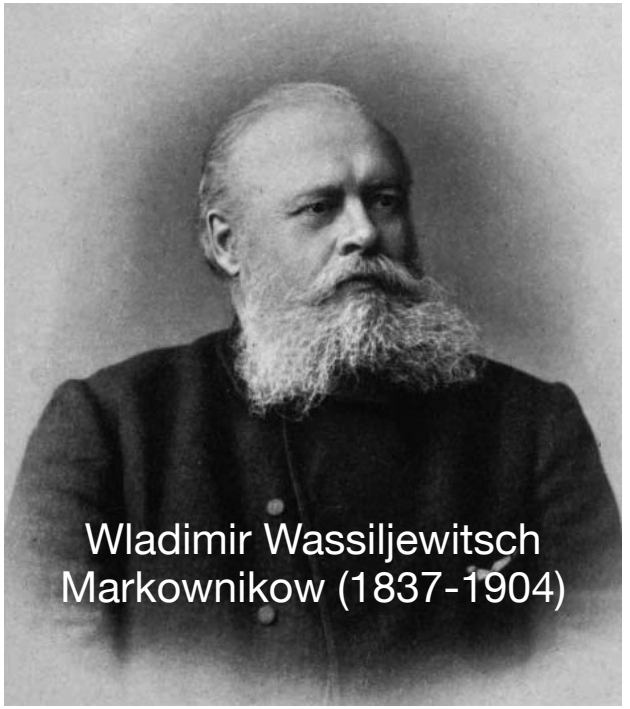


Markownikow-Regel
(1869 formuliert von Wladimir Wassiljewitsch Markownikow)

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an unsymmetrische Alkene wird das Halogen-Atom an das wasserstoffärmere der ungesättigten C-Atome angelagert.

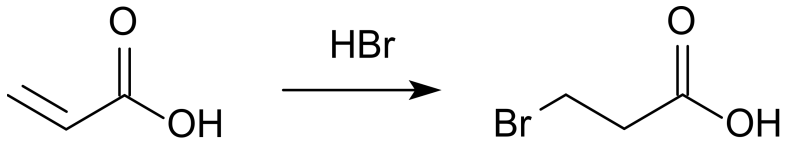
oder

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an unsymmetrische Alkene bindet das Wasserstoff-Atom an das wasserstoffreichere der ungesättigten C-Atome.


Wladimir Wassiljewitsch Markownikow (1837-1904)

a) Begründen Sie die von W. W. Markownikow formulierte Regel.
b) Erläutern Sie, weshalb elektronenziehende Substituenten an einem der ungesättigten C-Atome die Gültigkeit der Regel einschränken können.

Beispielreaktion:



CC BY SA

Aus der Geschichte der Chemie *(Wdh. aus der Mittelstufe)*:

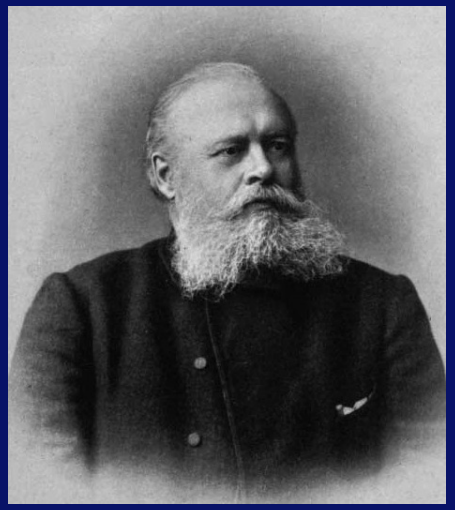
Welcher andere berühmte russische Chemiker, der aus dem Chemie-Unterricht bekannt ist, hat ebenfalls 1869 bedeutende Gesetzmäßigkeiten formuliert und veröffentlicht?

CC BY SA

1869 Markownikow-Regel

Wladimir Wassiljewitsch Markownikow (1837-1904)

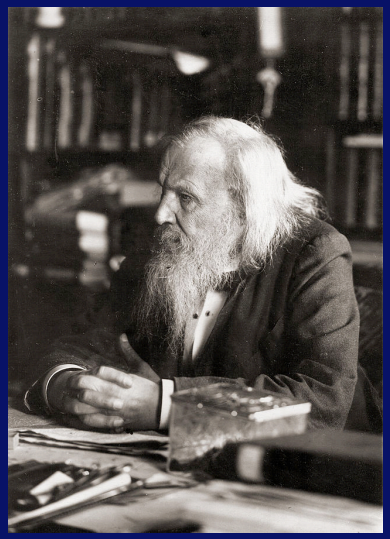
[1860-1862 Student von Emil Erlenmeyer in Leipzig]



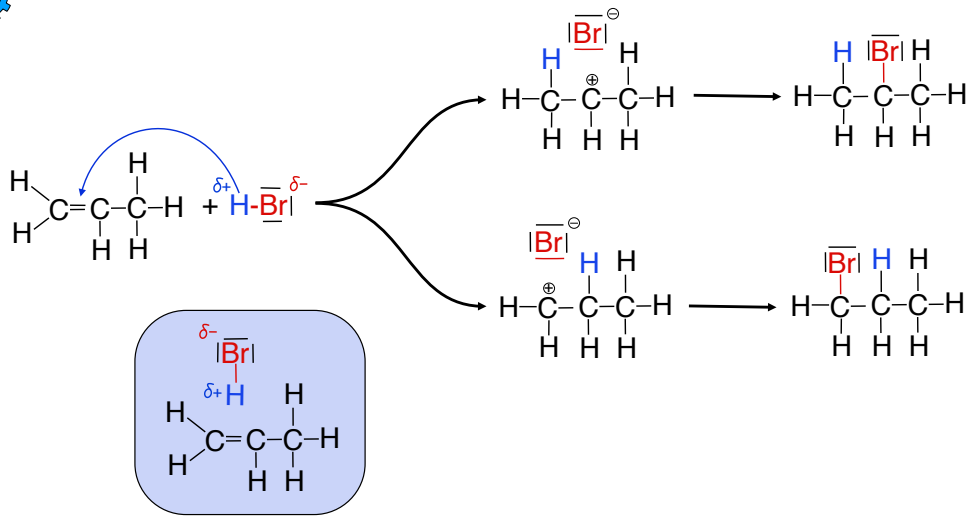
1869 Periodensystem der Elemente

Dmitri Iwanowitsch Mendelejew (1834-1907)

[1860-1861 Auslandsstipendium bei Robert Bunsen in Heidelberg]

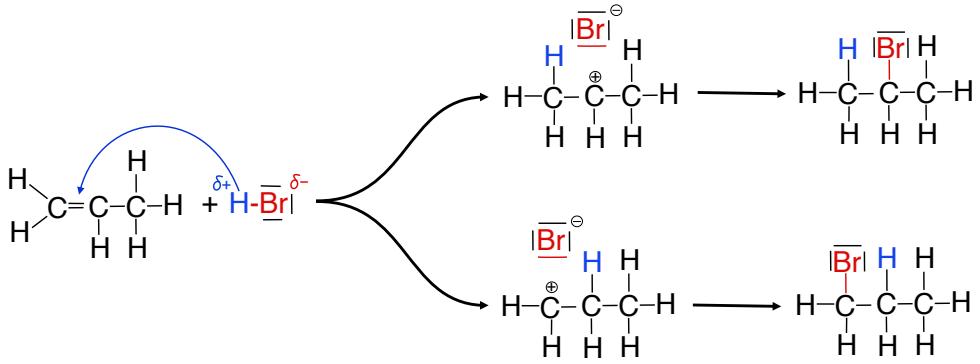


Abschätzung der Energiebilanz der elektrophilen Addition von HBr an Propen



Bindung	mittlere Bindungsenergie/ kJ mol^{-1}	Bindung	mittlere Bindungsenergie kJ mol^{-1}
Br—Br	193	I—I	151
Br—Cl	216	N—Br	243
Br—F	249	N—Cl	201
Br—I	175	N—F	283
C—Br	285	N—H	389
C—C	347	N—N	159
C═C	619	N═N	418
C≡C	812	N≡N	941
C—Cl	326	N—O	201
C—F	485	N═O	607
C—H	414	O—Br	201
C—I	213	O—Cl	205
C—N	293	O—F	184
C═N	616	O—H	463
C≡N	879	O—I	201
C—O	335	O—O	138
C═O	707	O═O	494
C≡O	1072	P—Cl	326
C—S	272	P—H	318
C═S	573	S—Br	217
Cl—Cl	243	S—Cl	276
Cl—F	249	S—F	285
Cl—I	208	S—H	339
F—F	155	S—S	213
H—Br	364	Si—Cl	301
H—Cl	431	Si—C	381
H—F	565	Si—F	565
H—H	435	Si—H	323
H—I	297	Si—O	368
I—F	278	Si—Si	226

CC BY SA



gespaltene Bindungen:

- π-Bindung der DB (619 - 347 kJ7mol): 272 kJ/mol
- H-Br-Bindung: 364 kJ/mol

neu geknüpfte Bindungen:

- C-Br-Bindung: 285 kJ/mol
- C-H-Bindung: 414 kJ/mol

Bilanz:

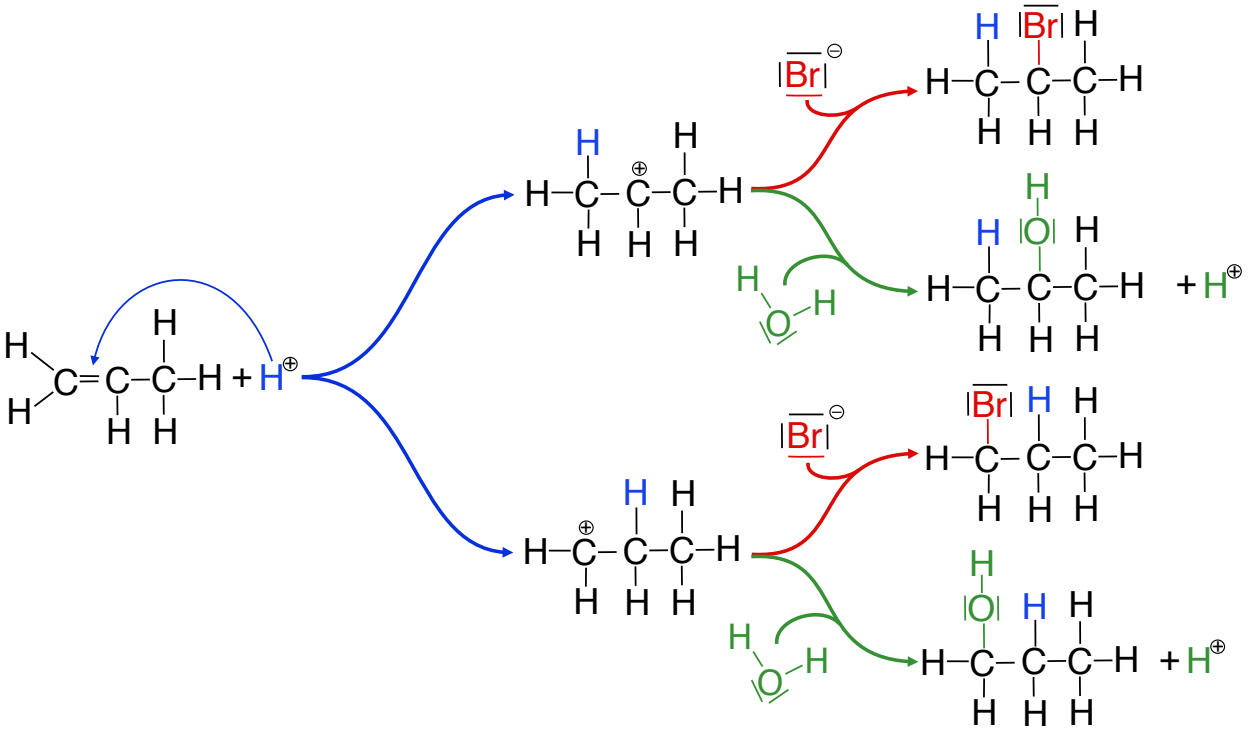
636 kJ/mol Energieaufnahme zum Spalten von Bindungen,
699 kJ/mol Energiefreisetzung beim Knüpfen neuer Bindungen.
⇒ 63 kJ/mol werden frei

Elektrophile Additionen an C=C-Doppelbindungen verlaufen fast immer exotherm.

Bindung	mittlere Bindungsenergie/ kJ mol^{-1}	Bindung	mittlere Bindungsenergie kJ mol^{-1}
Br—Br	193	I—I	151
Br—Cl	216	N—Br	243
Br—F	249	N—Cl	201
Br—I	175	N—F	283
C—Br	285	N—H	389
C—C	347	N—N	159
C═C	619	N═N	418
C≡C	812	N≡N	941
C—Cl	326	N—O	201
C—F	485	N═O	607
C—H	414	O—Br	201
C—I	213	O—Cl	205
C—N	293	O—F	184
C═N	616	O—H	463
C≡N	879	O—I	201
C—O	335	O—O	138
C═O	707	O═O	494
C≡O	1072	P—Cl	326
C—S	272	P—H	318
C═S	573	S—Br	217
Cl—Cl	243	S—Cl	276
Cl—F	249	S—F	285
Cl—I	208	S—H	339
F—F	155	S—S	213
H—Br	364	Si—Cl	301
H—Cl	431	Si—C	381
H—F	565	Si—F	565
H—H	435	Si—H	323
H—I	297	Si—O	368
I—F	278	Si—Si	226

CC BY SA

Weitergedacht:
Erhöht man die Temperatur des Reaktionsansatzes, um das energetisch ungünstigere Additionsprodukt zu erhalten, vermindert sich die Gesamtausbeute an Brompropan.

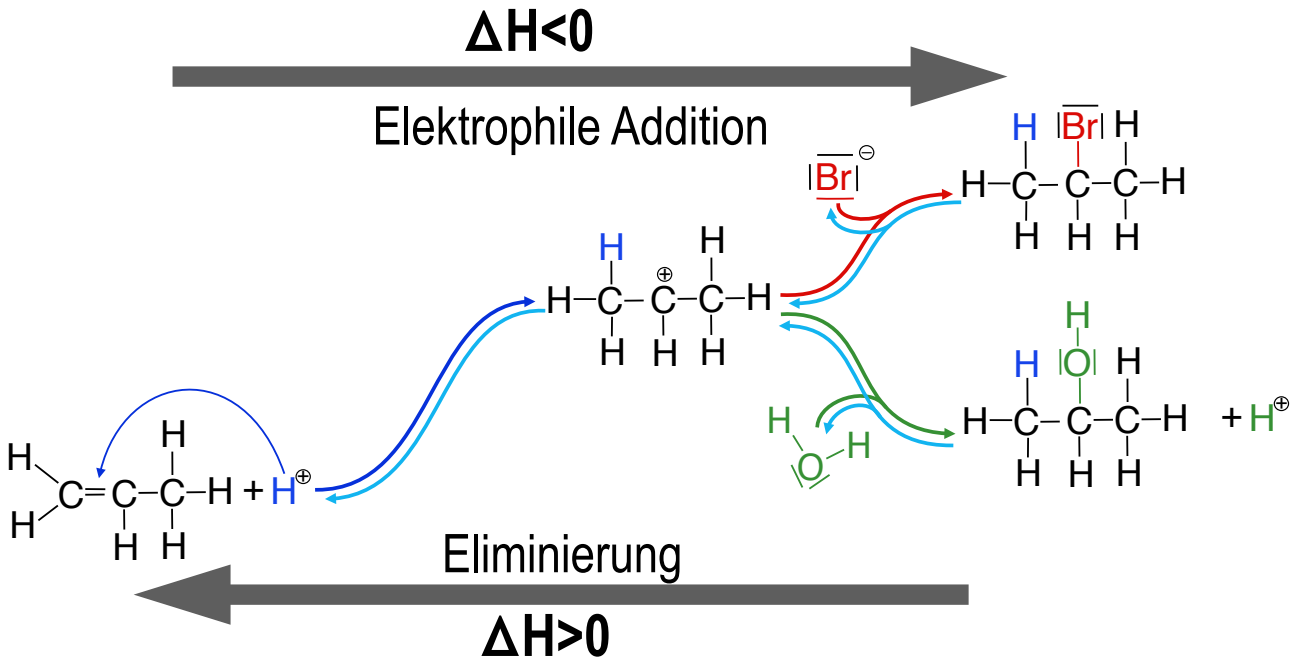


Tipp:

ΔH<0

ΔH<0

Prinzip von Le Chatelier



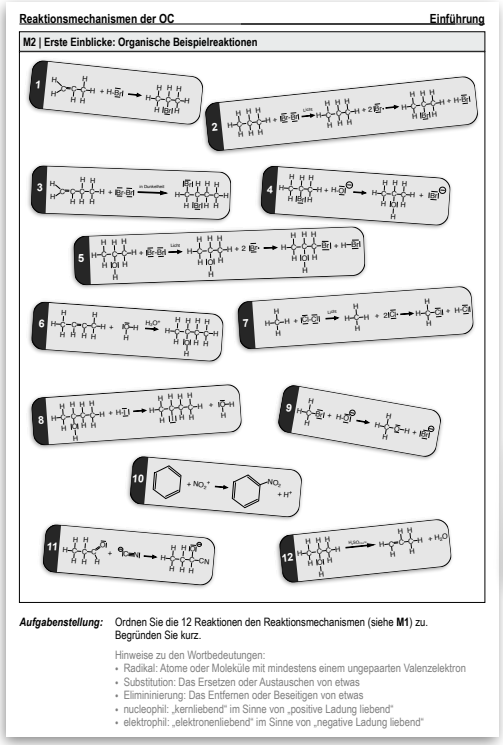
Gibbs-Helmholz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

3 Teilchen (Propen + H^+ Br^-) $\underset{\Delta S>0}{\overset{\Delta S<0}{\rightleftharpoons}}$ **1 Teilchen** (2-Brompropan)

Fazit: T niedrig: Für Hinreaktion ergibt sich $\Delta G<0$, da ΔH (<0) den Term „dominiert“

T hoch: Für Rückreaktion ergibt sich $\Delta G<0$, da $T \cdot \Delta S$ (<0) den Term dominiert.

CC BY SA



Reaktionsmechanismen der OC — Einführung

M2 | Erste Einblicke: Organische Beispielreaktionen

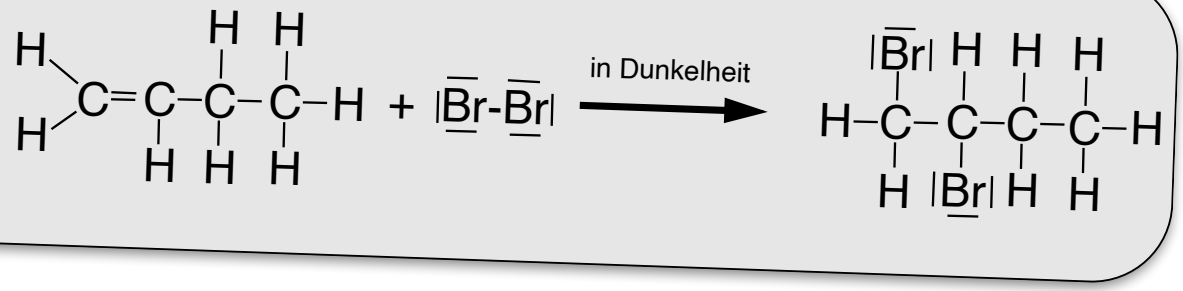
Aufgabenstellung: Ordnen Sie die 12 Reaktionen den Reaktionsmechanismen (siehe **M1**) zu. Begründen Sie kurz.

Hinweise zu den Wortbedeutungen:
- Radikal: Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron
- Substitution: Das Ersetzen oder Austauschen von etwas
- Eliminierung: Das Entfernen oder Beseitigen von etwas
- nucleophil: „kernliebend" im Sinne von „positive Ladung liebend"
- elektrophil: „elektronenliebend" im Sinne von „negative Ladung liebend"

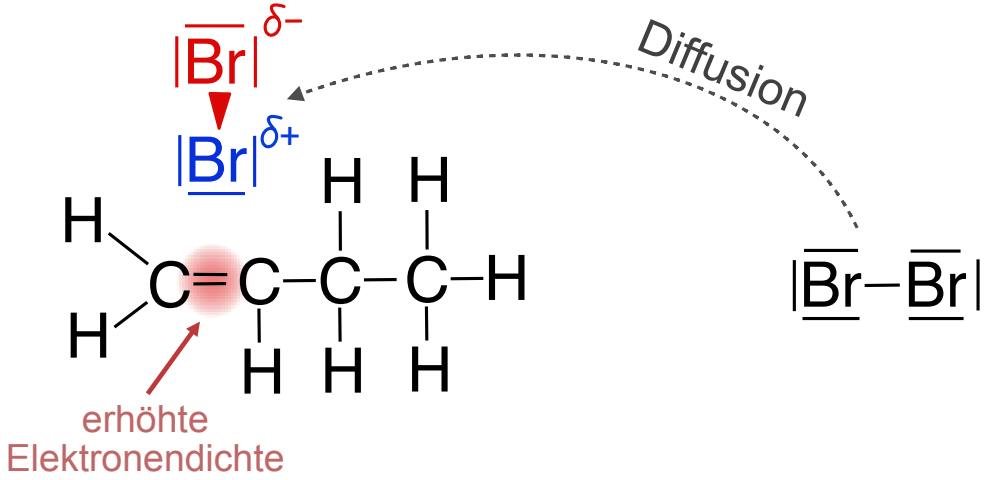
Bereich erhöhter Elektronendichte → Mögliche Angriffsstelle für ein Elektrophil

Formulieren Sie die Einzelschritte der Reaktion von 1-Buten mit Brom.

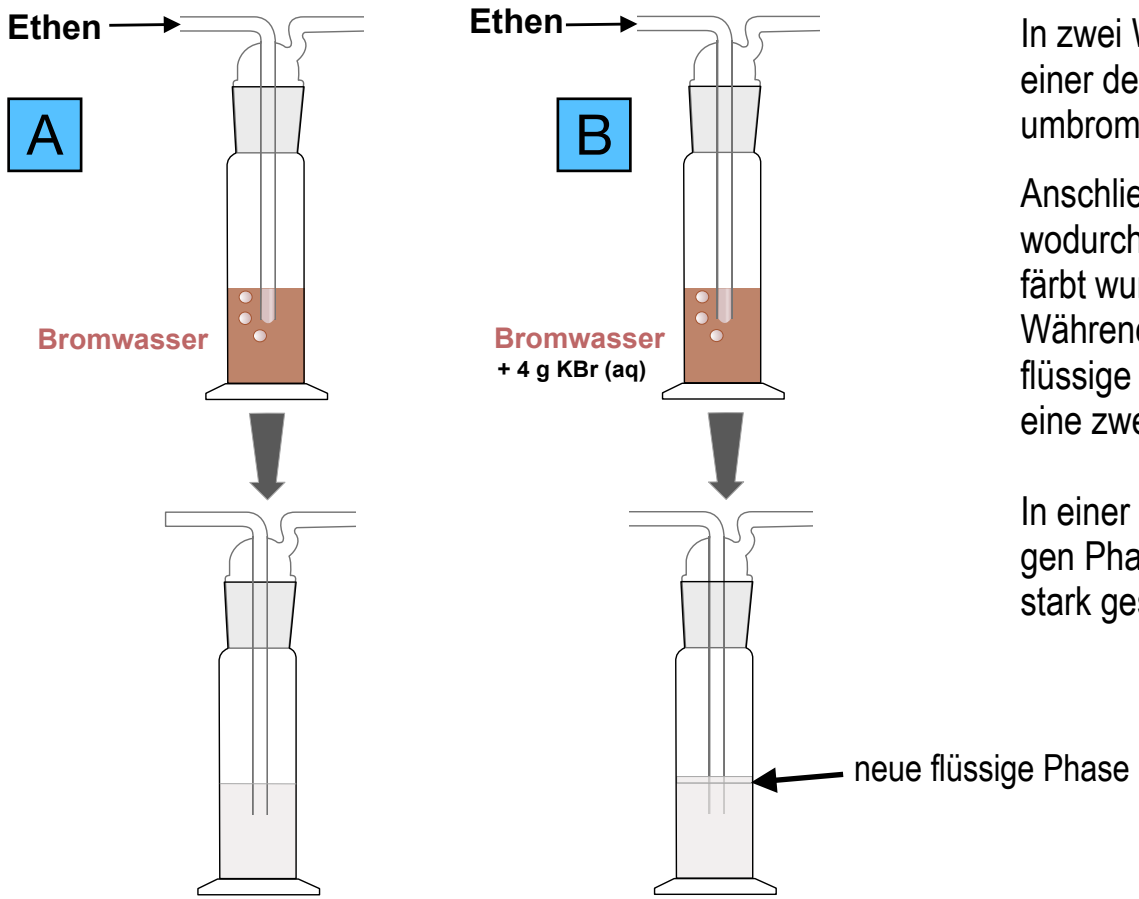
3



Tipp:



Übungs- und Vertiefungsaufgabe:



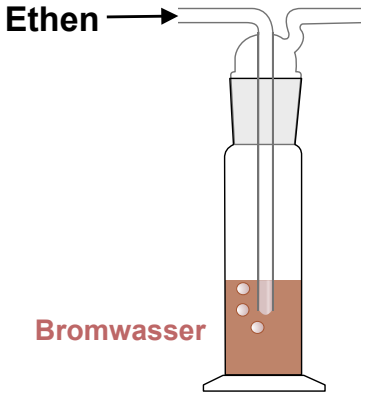
In zwei Waschflaschen wurde etwas Bromwasser gefüllt. In einer der beiden Flaschen (Ansatz B) wurden noch 4 g Kaliumbromid gelöst.

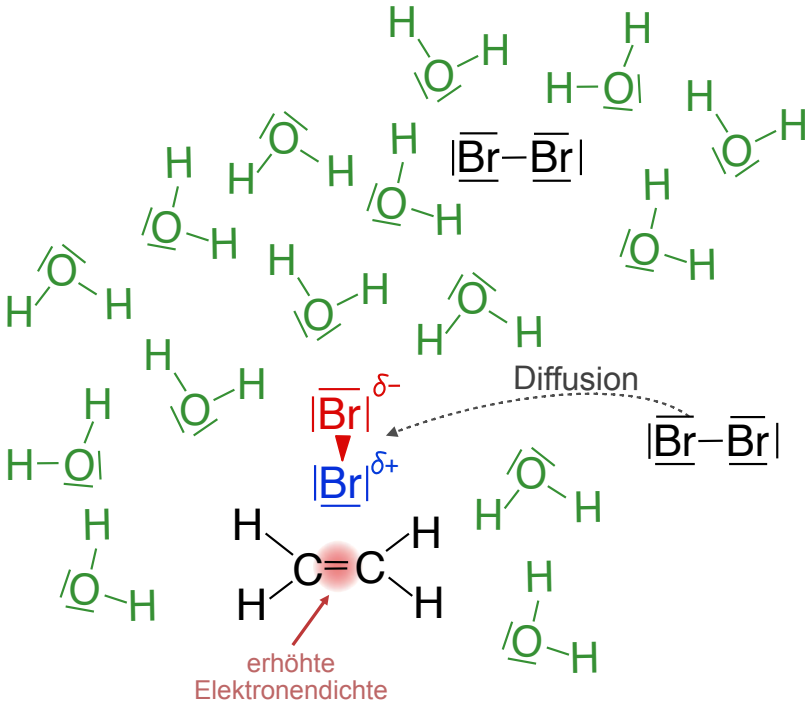
Anschließend wird Ethen durch die Waschflaschen geleitet, wodurch das Bromwasser nach einiger Zeit komplett entfärbt wurde.
Während in Ansatz A wie zu Beginn des Versuchs nur eine flüssige Phase vorliegt (jetzt farblos), ist im zweiten Ansatz eine zweite Phase entstanden (beide Phasen farblos).

In einer Zusatzuntersuchung wurde der pH-Wert der wässrigen Phasen untersucht: In Ansatz A ist der pH-Wert sehr stark gesunken, in Ansatz B nur ein wenig.

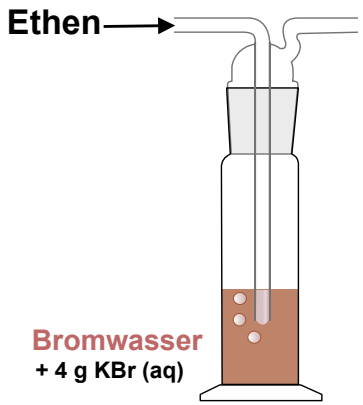
Erklären Sie die Beobachtungen in den beiden Versuchsansätzen. Formulieren Sie für die ablaufenden Reaktionen die Reaktionsgleichungen unter Verwendung geeigneter Strukturformeln.

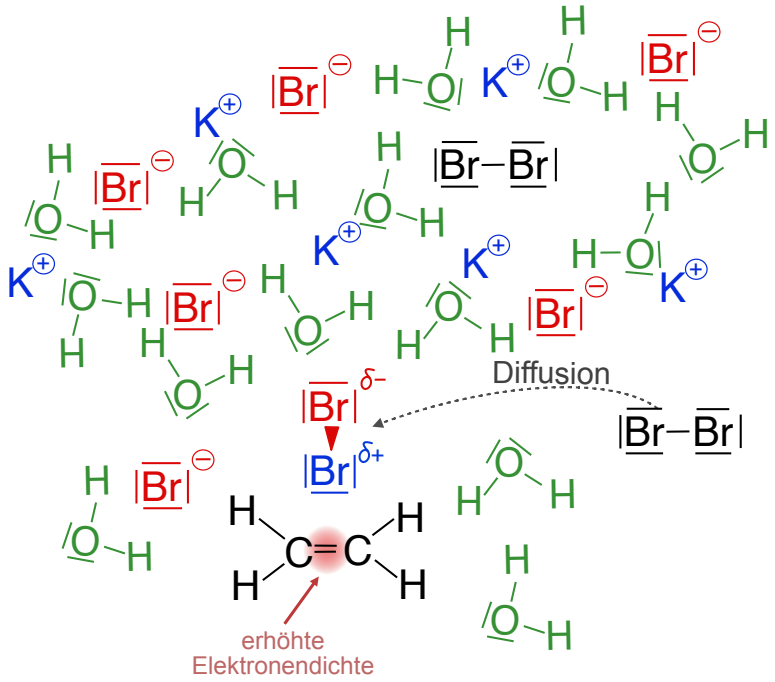
A


Ethen
Bromwasser

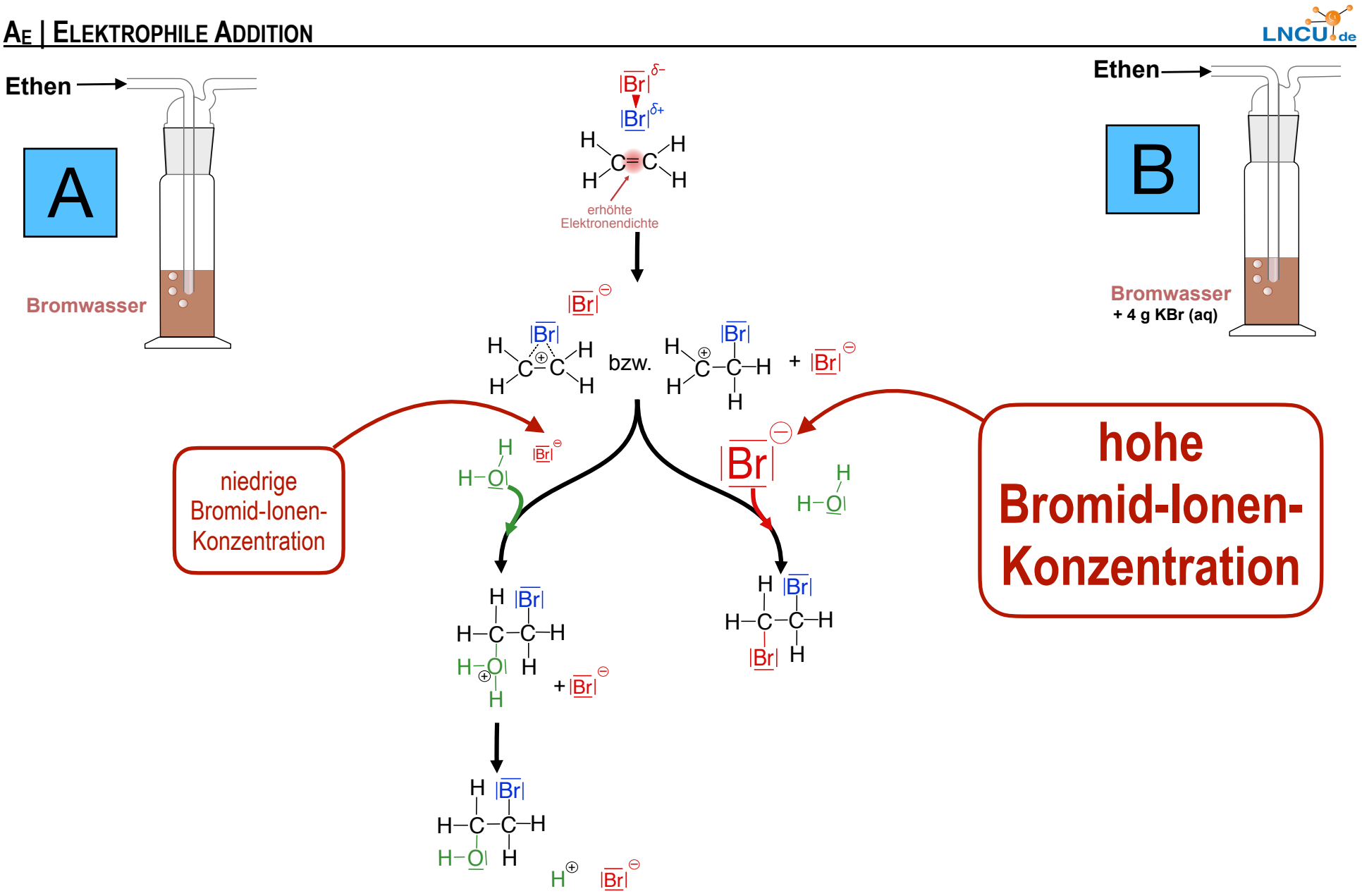

Br–Br
Diffusion
Br–Br
erhöhte
Elektronendichte

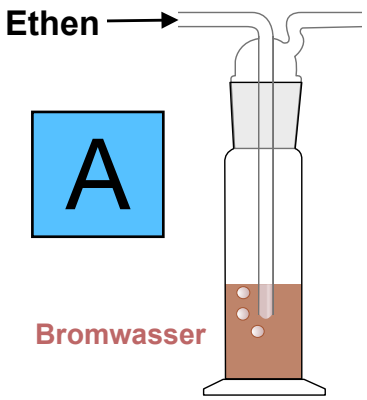
B

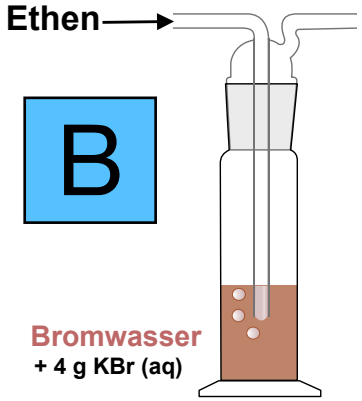

Ethen
Bromwasser
+ 4 g KBr (aq)


Br–Br
Diffusion
Br–Br
erhöhte
Elektronendichte

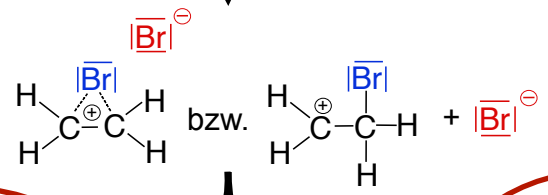
CC BY SA


Ethen
A
Bromwasser
Ethen
B
Bromwasser
+ 4 g KBr (aq)
erhöhte Elektronendichte
bzw.
niedrige Bromid-Ionen-Konzentration
hohe Bromid-Ionen-Konzentration









niedrige Bromid-Ionen-Konzentration

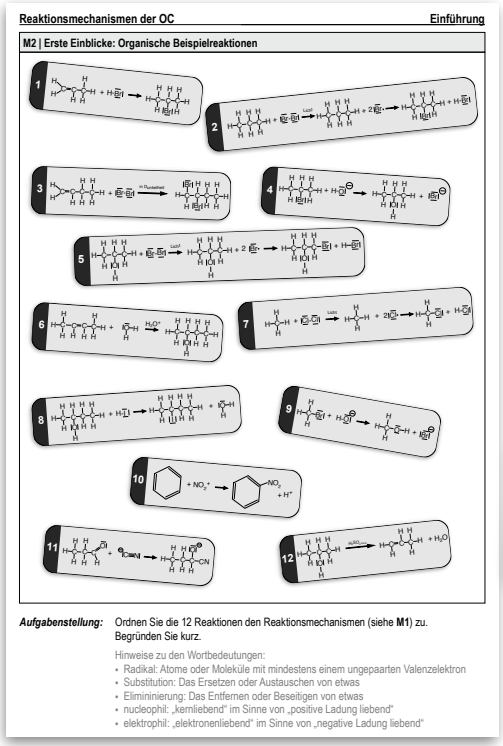
hohe Bromid-Ionen-Konzentration

durch die OH-Gruppe gut wasserlöslich → nur eine flüssige (und zwar wässrige) Phase

durch frei werdende H+-Ionen sinkt der pH-Wert

Br-Atome sind zwar negativ polarisiert, aber es sind keine H-Brücken mit H_2O-Molekülen möglich. → eine zweite flüssige Phase entsteht

H-Brücken:
Zwischen stark positiv polarisierten H-Atomen und stark negativ polarisierten N-, O- oder F-Atomen

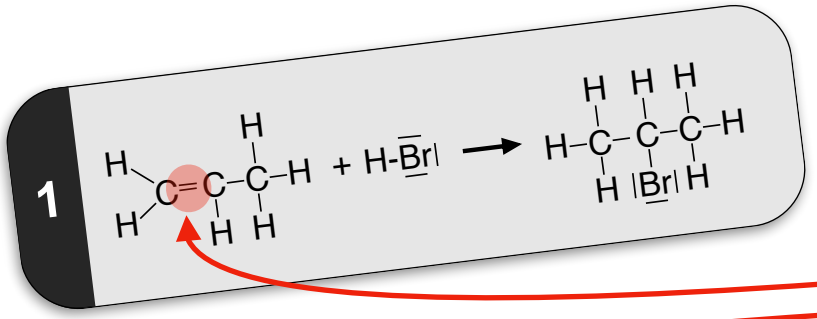


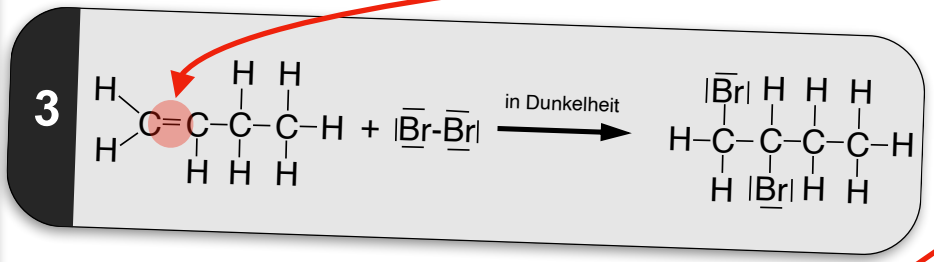
Reaktionsmechanismen der OC — Einführung

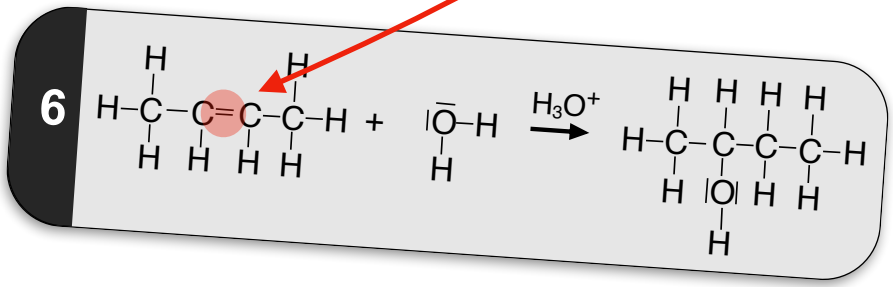
M2 | Erste Einblicke: Organische Beispielreaktionen

Aufgabenstellung: Ordnen Sie die 12 Reaktionen den Reaktionsmechanismen (siehe **M1**) zu. Begründen Sie kurz.

Hinweise zu den Wortbedeutungen:
- Radikal: Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron
- Substitution: Das Ersetzen oder Austauschen von etwas
- Eliminierung: Das Entfernen oder Beseitigen von etwas
- nucleophil: „kernliebend" im Sinne von „positive Ladung liebend"
- elektrophil: „elektronenliebend" im Sinne von „negative Ladung liebend"



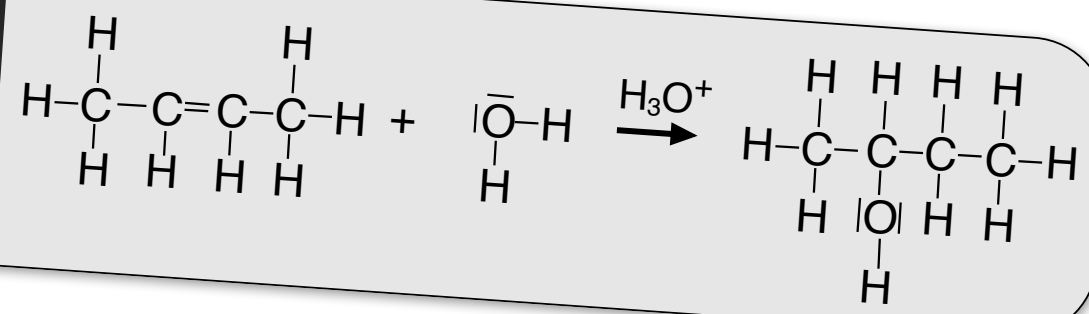




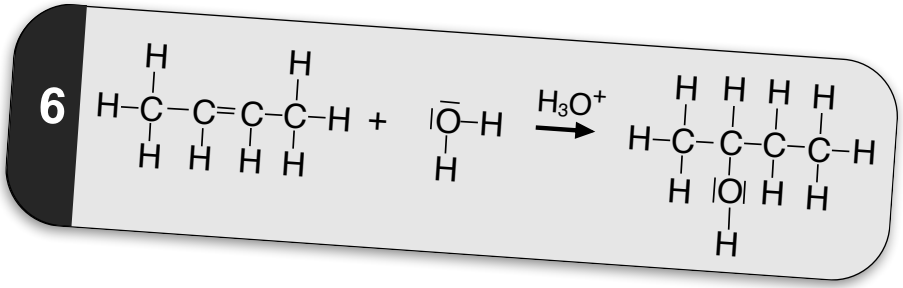
Bereich erhöhter Elektronendichte → Mögliche Angriffsstelle für ein Elektrophil

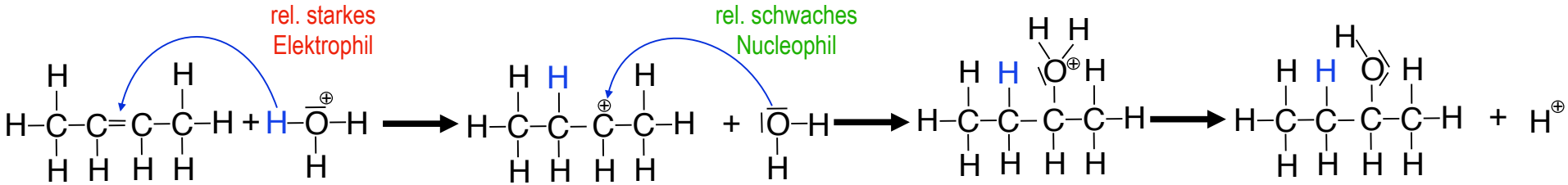
CC BY SA

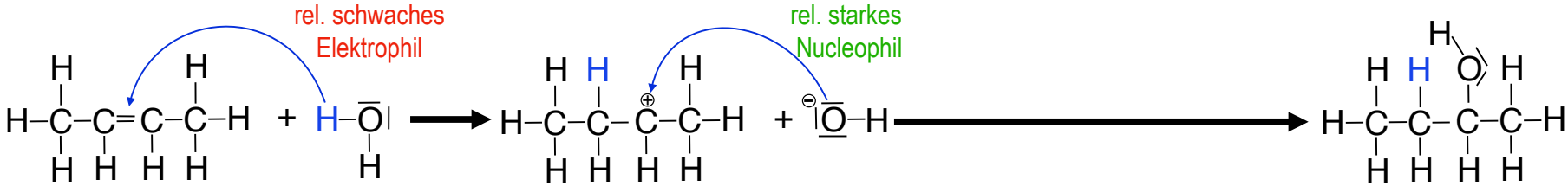
6

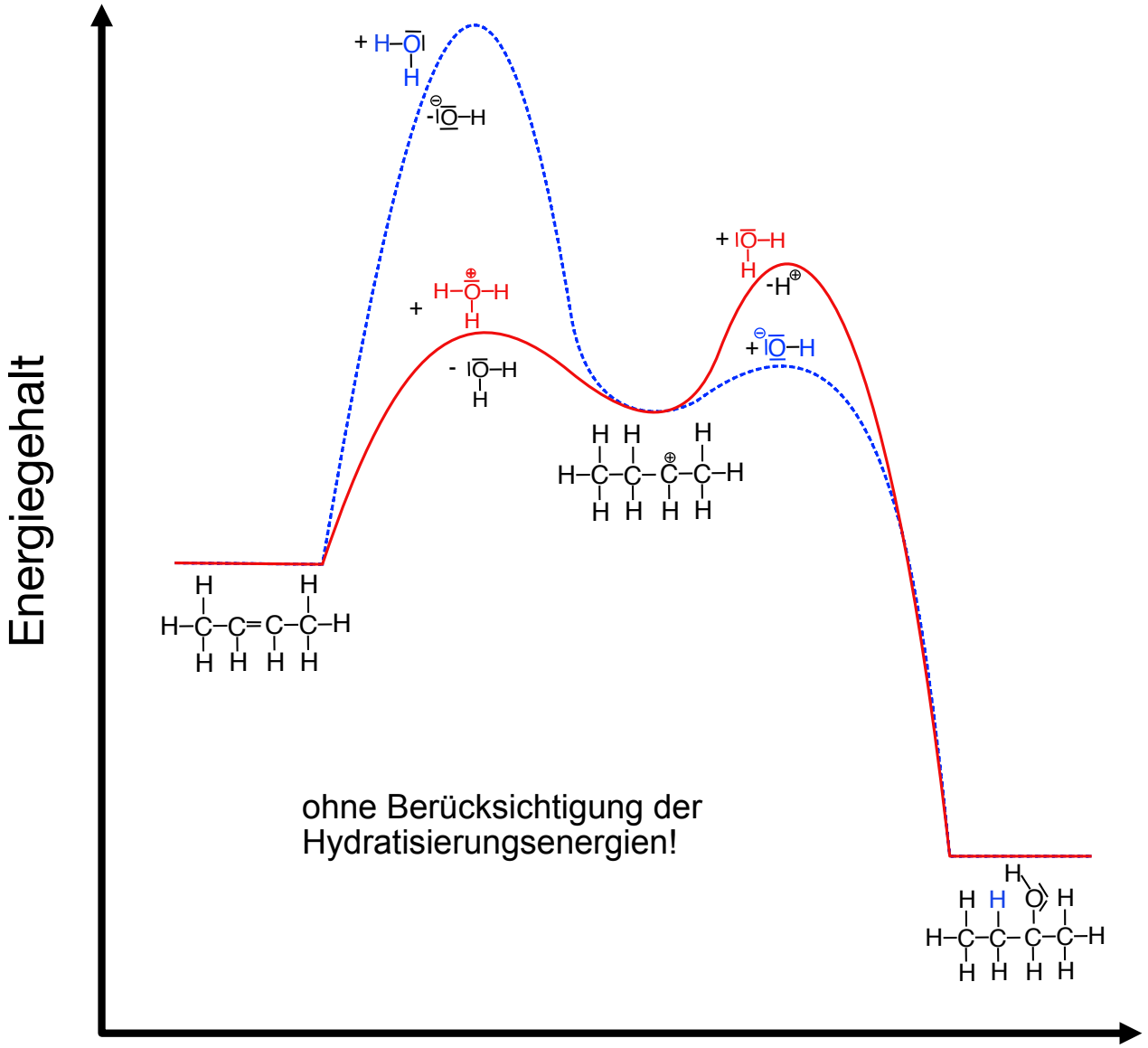


Erstellen Sie für den Reaktionsablauf die Einzelschritte.
Erläutern Sie, weshalb die Reaktion in neutralem Milieu nicht stattfindet.


6
H3O+

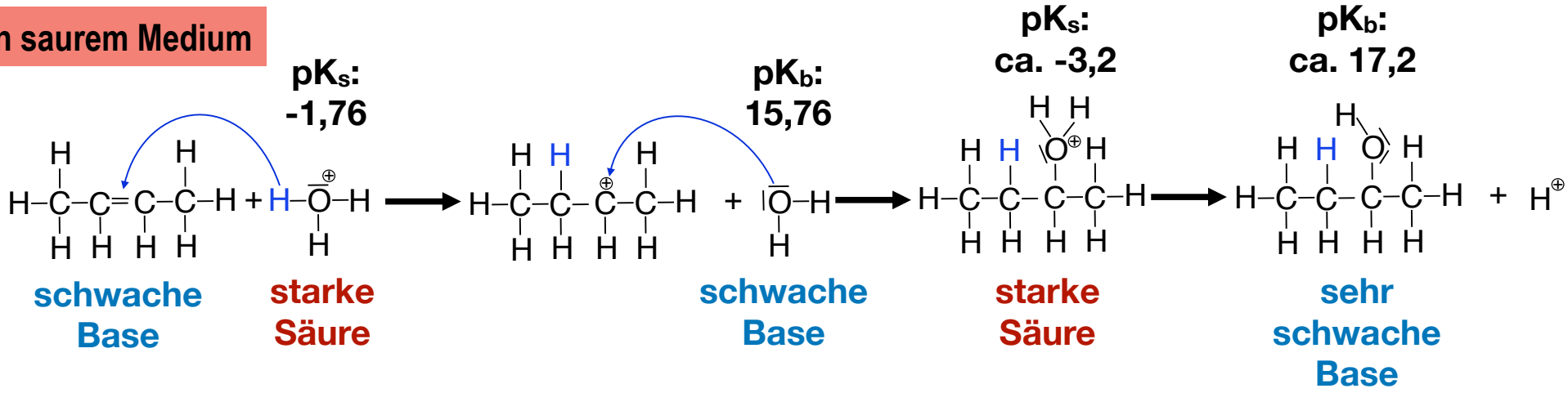

rel. starkes
Elektrophil
rel. schwaches
Nucleophil


rel. schwaches
Elektrophil
rel. starkes
Nucleophil

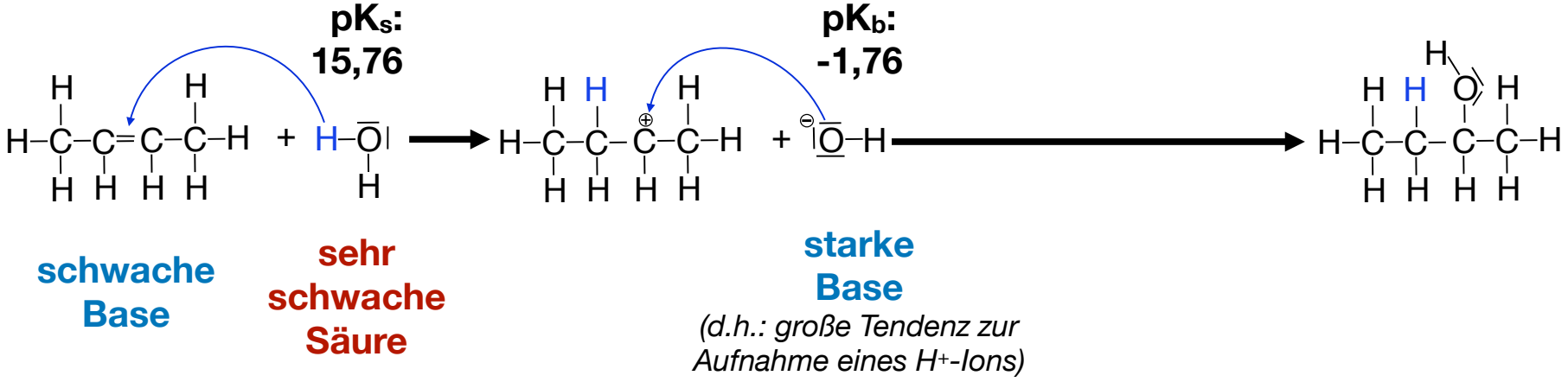

Energiegehalt
ohne Berücksichtigung der
Hydratisierungsenergien!

Weitergedacht: Betrachtung als Säure-Base-Reaktion

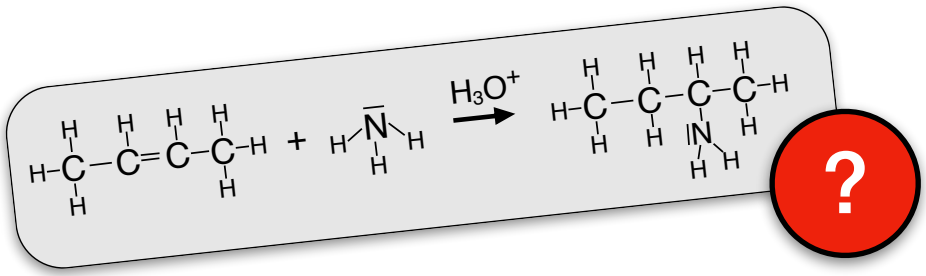
In saurem Medium

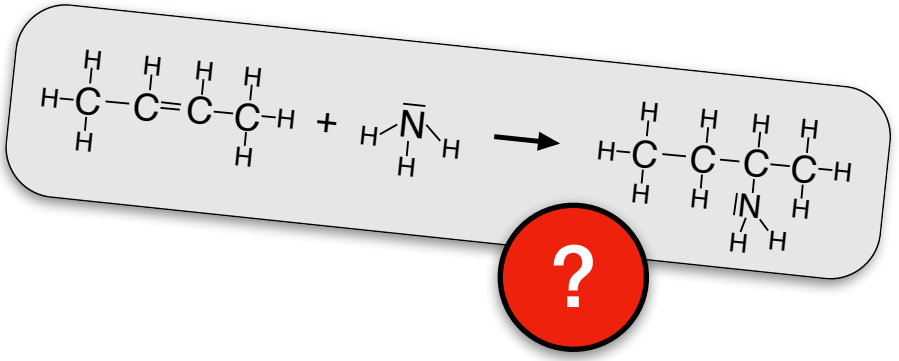


In neutralem Medium



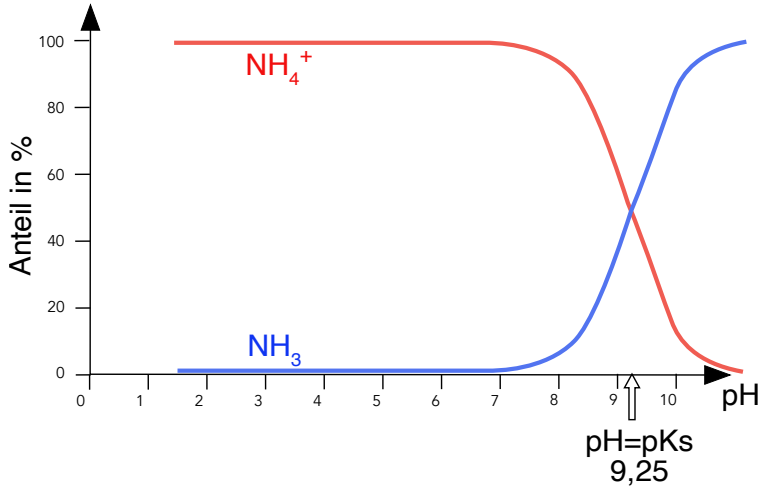
Erstellen einer Prognose:
Lassen sich Amine durch elektrophile Addition von NH_3 an Alkene herstellen?





Daten zur Beurteilung:

pK_s	Säure	Base	pK_b
-1,76	H_3O^+	H_2O	15,76
9,25	NH_4^+	NH_3	4,75
15,76	H_2O	OH^-	-1,76
35	NH_3	NH_2^-	-19



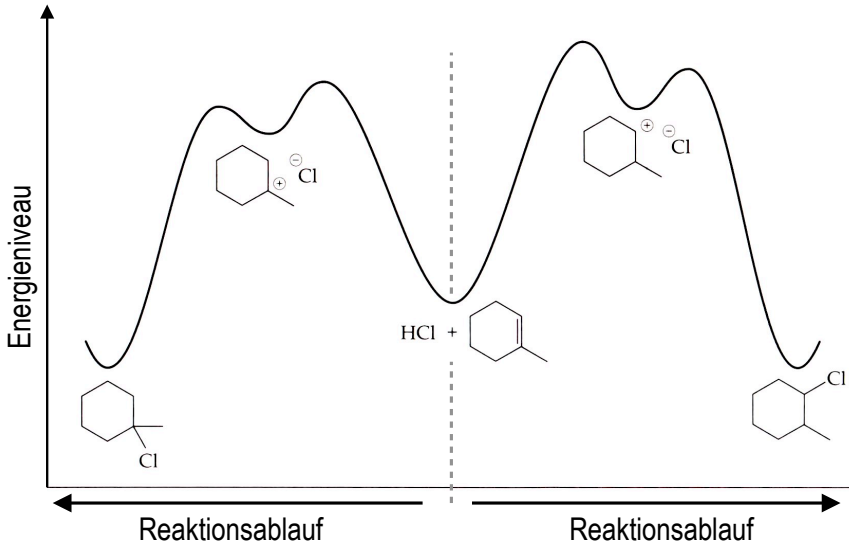
CC BY SA

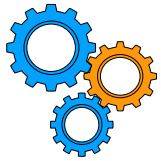
Übungs- und Vertiefungsaufgabe:

M1 | Addition von HCl an Cyclohexen

Die Reaktion von 1-Methylcyclohexen mit HCl kann zur Bildung von zwei verschiedenen Produkten führen. Die Reaktionswege sind im nebenstehenden Energieverlaufsdiagramm vergleichend gegenübergestellt.

1. Erklären Sie die Abbildung und machen Sie Aussagen zur Produktverteilung.
2. Diskutieren Sie, welchen Einfluss eine Temperaturerhöhung auf die Produktverteilung und die Produktausbeute haben müsste.





Übungs- und Vertiefungsaufgabe:

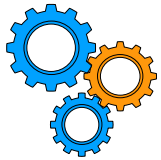
M2 | Vergleich der Reaktivität verschiedener Alkene

A. Ordnen Sie die folgenden Alkene nach ihrer Reaktivität bei der Addition von HCl und begründen Sie ihre Entscheidungen!

a) 1-Buten
b) 2-Methylpropen
c) Chlorethen
d) 2-Buten
e) c) Propen
f) e) Ethen

B. 2-Methylpropen wird mit BrCl, einer Interhalogenverbindung, zur Reaktion gebracht. Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie? Begründen Sie.

CC BY SA



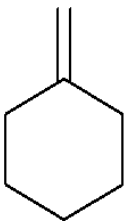
Übungs- und Vertiefungsaufgabe:

M3 | Elektrophile Addition an Propen
Formulieren Sie für die folgenden Reaktionsansätze den Ablauf der Reaktion in Einzelschritten: *Ansatz 1:* Propen + viel Wasser, angesäuert mit Schwefelsäure *Ansatz 2:* Propen + viel Ethanol, angesäuert mit Schwefelsäure

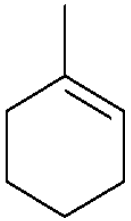
Übungs- und Vertiefungsaufgabe:

M4 | Unerwartete Produkte durch Gleichgewichte isomerer Alkene

Bei der elektrophilen Addition an Methylencyclohexan entstehen beim Arbeiten in saurem Milieu auch zunächst unerwartete Reaktionsprodukte. Diese unerwarteten Produkte lassen sich dadurch erklären, dass Methylencyclohexan **in saurer Umgebung** auch in 1-Methylcyclohexen umgewandelt werden kann.



Methylencyclohexan



1-Methylcyclohexen

Entwickeln Sie für den Ablauf der zugrundeliegenden Reaktion, die auch als **reversible Protonierung** bezeichnet wird, den Reaktionsweg.



Weitergedacht: Herstellung von Polymeren

M3 | Elektrophile Addition an Propen

Formulieren Sie für die folgenden Reaktionsansätze den Ablauf der Reaktion in Einzelschritten:

Ansatz 1: Propen + viel ~~wenig~~ Wasser, angesäuert mit Schwefelsäure

Ansatz 2: Propen + viel Ethanol, angesäuert mit Schwefelsäure

Weitergedacht: Herstellung von Polymeren

M3 | Elektrophile Addition an Propen

Formulieren Sie für die folgenden Reaktionsansätze den Ablauf der Reaktion in Einzelschritten:

Ansatz 1: Propen + ~~viel~~ wenig Wasser, angesäuert mit Schwefelsäure

viel

Ansatz 2: Propen + viel Ethanol, angesäuert mit Schwefelsäure

