

Kapitel 10:

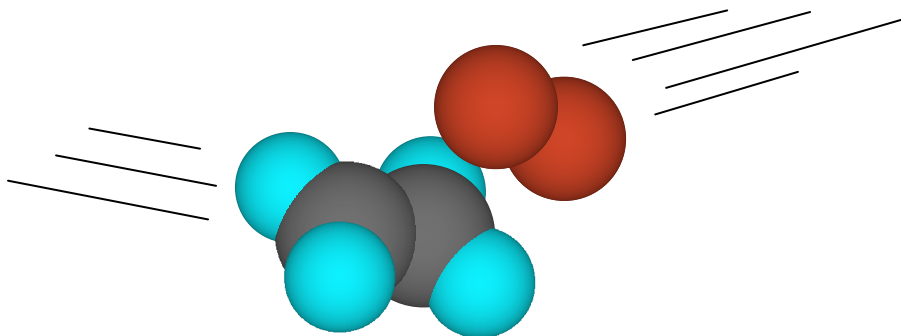
Reaktionen in der organischen Chemie

Den Aufbau von komplexeren organischen Molekülen aus einfachen Bausteinen oder den gezielten Umbau von bestehenden Molekülen nennt man chemische Synthese. Das Ziel ist meist die Eigenschaften natürlich vorkommender Stoffe zu verbessern, sie in größerer Menge als verfügbar zu produzieren oder Stoffe herzustellen, die es in der Natur gar nicht gibt (bestimmte Medikamente, Kunststoffe).

Synthetisch tätige Chemiker sind gute Strategen, denen es dank geschickter Kombination von Reaktionsschritten gelingt, selbst die kompliziertesten Naturstoffe aus kleinsten Erdölbestandteilen nachzubauen. So komplex und schwierig das Thema auch ist, es sind immer wieder dieselben Vorgänge, welche bei chemischen Reaktionen ablaufen. Ähnliche Prozesse laufen auch im Stoffwechsel (Stoffauf-, um- und abbau) lebender Zellen ab.

Die folgenden Lernschritte sollen einen kleinen Einblick in die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten geben und damit die Einsicht fördern, dass die Einteilung der Stoffe in sog. Stoffklassen Sinn macht. Eine Stoffklasse umfasst Stoffe, welche gleiche Atomgruppen und demzufolge ähnliche chemische Reaktionseigenschaften besitzen. Die wichtigsten Stoffklassen werden im übernächsten Kapitel vorgestellt. Kenntnisse der genauen Vorgänge während einer Reaktion sind in der Grundlagenchemie von untergeordneter Bedeutung. Ein Teil dieses Kapitels ist für das Verständnis der folgenden Kapitel deshalb nicht unbedingt notwendig. Was für die Arbeit mit den nachfolgenden Kapiteln unabdingbar ist, wurde ab dem Lernschritt *L Substitutionen* in leicht hängenden Absätzen formuliert. Empfehlenswert ist die Bearbeitung von *L Reaktionsfreudige Teilchen in organischen Reaktionen*, weil dort das Formalladungskonzept eingeführt wird.

Die Reaktionen werden idealisierend besprochen. Es gelten nach wie vor alle reaktionsbeeinflussenden Faktoren, welche in früheren Kapiteln besprochen wurden, wie: Ausbildung von chemischen Gleichgewichten und deren Störung, Aktivierung und Katalyse, Einfluss von Temperatur und Druck.



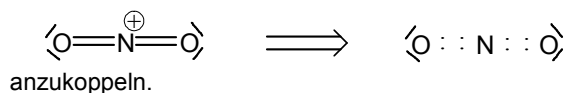
Reaktionsfreudige Teilchen in organischen Reaktionen

In der organischen Chemie - insbesondere in der Chemie von lebenden Zellen - werden viele Reaktionen nicht durch Zündung, sondern durch den Angriff reaktionsfreudiger Teilchen ausgelöst. Es sind Teilchen, welche eine neue Bindung zu einem angegriffen Teilchen bilden können, worauf Elektronenumlagerungsprozesse einsetzen, bis sich ein stabiles Endprodukt bildet. Die angreifenden Teilchen werden in drei Kategorien unterteilt:

- Elektronenarme Teilchen, sog. Elektrophile (= Elektronen liebende Teilchen). Sie suchen sich an einem Atom eines Fremdmoleküls ein leicht zugängliches Elektronenpaar. Dieses kann aus einer Doppelbindung stammen oder es kann ein nichtbindendes, freies Elektronenpaar sein. Mit diesem Elektronenpaar wird eine Bindung zwischen Molekül und Elektrophil gebildet.
- Elektronenreiche Teilchen, sog. Nukleophile (= Kern liebende Teilchen oder allg. Teilchen, die positive Ladungen lieben). Sie suchen sich (in der Regel) ein positiv polarisiertes C-Atom in einem Fremdmolekül. Das elektronenreiche Teilchen bildet mit einem seiner Elektronenpaare eine Bindung zum positiv polarisierten C-Atom.
- Radikale. Sie besitzen ungepaarte Elektronen. Diese "holen" sich jeweils ein Elektron aus einem bestehenden Elektronenpaar und hinterlassen neue Radikale.

Die Adjektive elektrophil oder nukleophil beziehen sich immer auf das ganze Teilchen. Das Beispiel NO_2^+ - ein elektrophiles Teilchen - macht deutlich, dass es nicht immer offensichtlich ist, welches der sich darin befindlichen Atome die neue Bindung zum Fremtteilchen bildet.

Die nachstehend gezeichnete Valenzstrichformel von NO_2^+ (gemäß *L Ionenverbindungen V - Mehratomige Ionen*) zeigt, dass alle Atome im Ion Edelgaskonfiguration besitzen. Eine formale Zuordnung der Elektronen durch Halbierung der Bindungselektronenpaare zu den beteiligten Atomen lässt erkennen, dass N nur 4 statt 5 Valenzelektronen (s. PSE) und damit eine positive Formalladung besitzt. Formalladungen werden in Kreise eingeschrieben. Ein elektronenreiches Teilchen wird versuchen über ein Elektronenpaar an dieses N

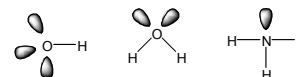


Typische Elektrophile:

H^+ , $\delta^+\text{H}-\text{Cl}^\ominus$, NO_2^+
(δ^+ und δ^- stehen für Partialladungen aufgrund der Polarisierung)

Typische Nukleophile:

OH^- , H_2O , NH_3
Massgebend sind die nichtbindenden Elektronenpaare (hier als Wolken gezeichnet).



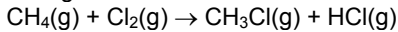
L 69

Fragen zu L 69

1. Wo sitzt die negative Formalladung im Ion HCOO^- ? Ist es ein Elektro- oder ein Nukleophil?
2. Ozon O_3 gilt als Elektrophil, es muss also im Molekül eine positive Formalladung tragen (und auch eine negative wegen der Ladungsneutralität). Wo sitzt die positive Formalladung in Ozon?
3. Wo könnten im Molekül mit der Gruppenformel CH_2CHCHO
 - a) Elektrophile
 - b) Nukleophile angreifen?

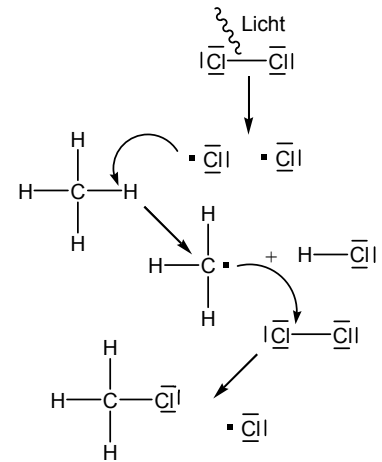
Substitutionsreaktionen

Bestrahlt man Methan $\text{CH}_4(\text{g})$ in Anwesenheit von Chlorgas $\text{Cl}_2(\text{g})$ mit ultraviolettem Licht reagieren die Gase zu Chlormethan und Chlorwasserstoff:



Es ist eine mögliche Art Halogenalkane herzustellen, welche als Kältesprays, Kühlmittel in Kühlschränken, schwerentflammbare Treibgase für die Kunststoffschäumung etc. ein breites Anwendungsfeld besitzen. Weil dabei ein H-Atom von Methan durch ein Chloratom ersetzt wird, nennt man eine solche Reaktion Substitution.

Eine Analyse der Vorgänge während der Reaktion zeigt, wie rechts dargestellt, dass der erste Schritt die Zersetzung des Chlormoleküls in zwei Chlorradikale ist. Eines der Chlorradikale greift mit seinem ungepaarten Elektron ein H-Atom an und bildet mit ihm ein Molekül HCl . Das zurückbleibende $\bullet\text{CH}_3$ -Radikal greift seinerseits ein Chlormolekül an und verbindet sich mit einem der Chloratome. Das verbleibende Chlorradikal $\text{Cl}\bullet$ kann erneut eine Reaktionsfolge starten. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Verbindung zweier Radikale. Der Vorgang wird durch ein Radikal ausgelöst, deshalb heißt die Reaktion radikalische Substitution (abgekürzt S_R).



(Die gebogenen Pfeile symbolisieren die Bewegung der Elektronen vom Ort des Pfeilanfangs in eine neue Position am Pfeilende.)

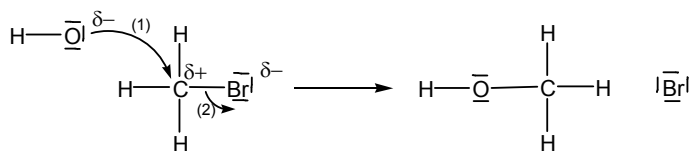
Der Reaktionsmechanismus einer Substitution kann aber auch ein gänzlich anderer sein, wie das folgende Beispiel zeigt (Darstellung unten an der Seite):

Brommethan reagiert mit Hydroxid-Ionen zu Hydroxymethan (Methanol) und Bromid-Ionen: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$

Auch hier wurde substituiert, indem ein Br^- durch ein OH^- ersetzt wurde. In diesem Fall attackierte ein nukleophiles Teilchen ein positiv polarisiertes C-Atom (1) und verdrängte den Bromsubstituenten samt Bindungselektron (2) als Bromid-Ion Br^- (nukleophile Substitution S_N).

Ob eine Reaktion möglich ist und wie sie verläuft, hängt u.a. von den Eigenschaften der beteiligten Reaktanden (reagierenden Teilchen), den Reaktionsbedingungen und von der Stabilität der Zwischenprodukte ab. Merken Sie sich deshalb folgendes:

- Die Bezeichnung Substitution bezieht sich auf das Resultat einer Reaktionsfolge, bei der ein Atom oder eine Atomgruppe durch ein anderes/eine andere ersetzt wird und nicht auf den Reaktionsmechanismus (Verlauf der Reaktion mit allen Zwischenstufen).



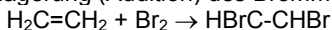
L 70

Fragen zu L 70

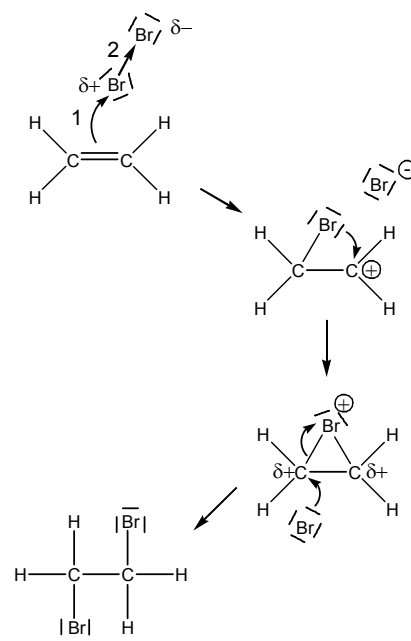
1. In einem Reaktionsgefäß werden ein Mol Ethan mit zwei Mol Chlorgas durch Beleuchtung zur Reaktion gebracht. Ein pH-Papier zeigt danach die Anwesenheit einer Säure an. Wie lautet die Reaktionsgleichung für diese Reaktion mit Summenformeln?
2. Iodmethan wird in Anwesenheit von Chlorid-Ionen in Chlormethan umgewandelt. Handelt es sich hier um eine nukleophile oder um eine elektrophile Substitution?
3. NO_2^+ reagiert mit Benzol zu Nitrobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) und H^+ . Um welchen Reaktionstyp handelt es sich und welche Kurzbezeichnung hat diese Reaktion?

Additionsreaktionen

Alkene in organischen Lösungsmitteln mit etwas orangefarbenem Bromwasser versetzt entfärben letzteres in wenigen Sekunden. Neben einem bromierten Alkan ist kein weiterer Stoff nachweisbar. Offenbar ist gemäß der folgenden Gleichung eine Anlagerung (Addition) des Brommoleküls an das Alken erfolgt.



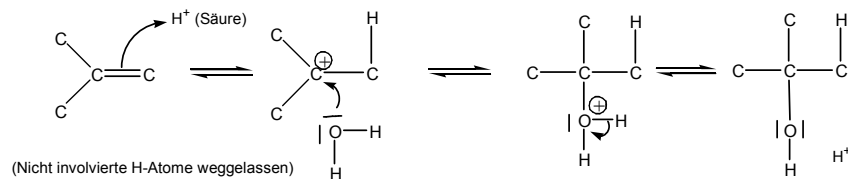
Ausgelöst wird die Reaktion durch die Annäherung eines Brommoleküls an die elektronenreiche Doppelbindung. Dabei wird das Brommolekül polarisiert (die Elektronen im Brommolekül werden durch die Elektronen in der Doppelbindung an den entfernteren Teil des Brommoleküls verschoben). Das Brommolekül erhält auf diese Weise einen positiven, elektrophilen Pol. Ein Elektronenpaar der Doppelbindung bildet neu eine Bindung zum positiven Pol des Brommoleküls. Die Br-Br Einfachbindung bricht und hinterlässt ein Bromid-Ion Br^- . Über eine cyclische Zwischenstufe wird - wie in der nebenstehenden Abbildung dargestellt - nach anschließender Ankopplung des Bromid-Ions an ein C-Atom die Addition vervollständigt.



Eine weitere wichtige Additionsreaktion ist die Hydratisierung (Anlagerung von Wasser) an Alkenen in saurer Umgebung. Sie wird durch den elektrophilen Angriff eines Säureprotons auf die Doppelbindung eingeleitet (abgek. A_E , mit A für Addition). Anschließend erfolgt ein nukleophiler Angriff eines Wassermoleküls an das C-Atom des Alkens, welches nun die positive Ladung trägt (vgl. L *Reaktionsfreudige Teilchen*). Nun besitzt das angelagerte Wassermolekül ein Proton zuviel und gibt es ans Wasser ab. Die Gesamtreaktion ist also eine säurekatalysierte Addition von Wasser an ein Alken (im Beispiel unten Methylpropen). Wo welche Teile des zu addierenden Moleküls angelagert werden ist nicht ganz zufällig: Werden H-haltige Teilchen wie H_2O , NH_3 , CH_3OH usw. an Alkene addiert, so geht nach der Regel von Markownikow H meistens an dasjenige C-Atom, das bereits mehr H gebunden hat. ("Wer hat, dem wird gegeben".) Merken sie sich wiederum folgendes:

L 71

- Die Bezeichnung Addition bezieht sich auf das Resultat einer Reaktionsfolge, bei der Atome, Atomgruppen oder Ionen an ein Molekül mit Doppel- oder Dreifachbindung angelagert werden. Auch diese Reaktion kann durch Elektrophile, Nukleophile oder Radikale eingeleitet werden und verläuft entsprechend unterschiedlich. Die Addition von Wasser heißt Hydratisierung.



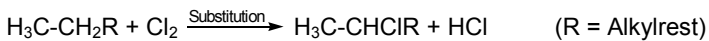
Fragen zu L 71

1. Worin unterscheiden sich Additions- und Substitutionsreaktionen. Gibt es grundsätzliche Unterschiede bei der Reaktionsauslösung?
2. Was entsteht bei der Addition von NH_3 an Methylpropen, wenn die Regel von Markownikow gilt?
3. Was entsteht bei der Addition von CH_3OH an 3-Methyl-(Z)-pent-2-en, wenn die Regel von Markownikow gilt? (Die Bindungen C-H und C-O sind reaktionsträge. Die Addition soll analog zu der Addition in Aufgabe 2 gestaltet werden).

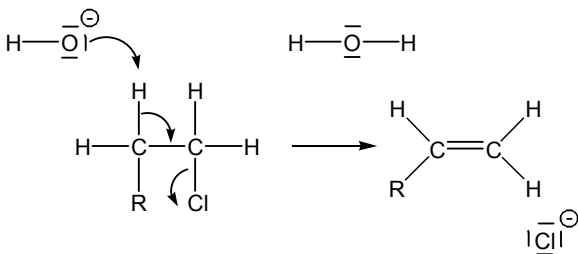
Eliminierungen

Es gibt mehrere Möglichkeiten für die Synthese von Alkenen aus Alkanen. Ein wichtiger industrieller Prozess ist die rechts dargestellte sog. Dehydrierung (Entfernung von Wasserstoff) von Alkanen. Diese Reaktion gehört zu den Eliminierungen, Reaktionen, bei denen zwei benachbarte Atome oder Atomgruppen ein Molekül verlassen und eine Doppelbindung (bei Alkenen eine Dreifachbindung) zurücklassen. Die obige Reaktion lohnt sich wegen vieler Schwierigkeiten und hoher benötigter Temperaturen nur für sehr große, industrielle Ansätze. Für das Labor bietet sich eine raffinierte andere Möglichkeit an:

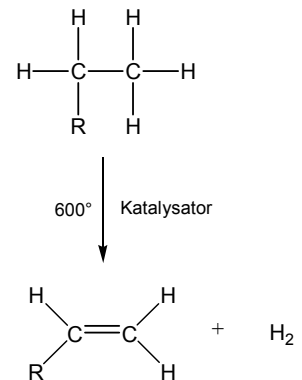
Ein Alkan wird zuerst mit einem Halogen (z.B. Cl_2) behandelt, wodurch ein einfach substituiertes Chloralkan entsteht:



Anschließend lässt sich aus dem Produkt gemäß dem untenstehenden Reaktionsmechanismus HCl entfernen. Die Reaktion muss mit einer starken Base eingeleitet werden. Es handelt es sich um eine baseninduzierte (durch Base ausgelöste) nukleophile Eliminierung E_N :



- Eine Eliminierung ist formal die Umkehrreaktion der Addition: Ein Molekülteil wird aus einem größeren Molekül abgespalten unter Ausbildung einer Doppelbindung. Die Adjektive nukleophil, elektrophil und radikalisch beziehen sich auf das reaktionsauslösende Teilchen und nicht auf das abgespaltene.



L 72

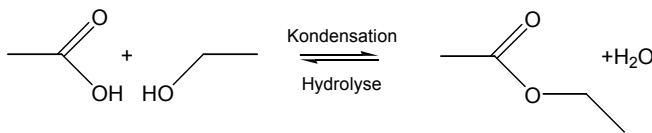
Fragen zu L 72

1. Zeichnen Sie die Skelettformel des Moleküls, welches nach Eliminierung von H_2O aus $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ entsteht.
2. Zeichnen Sie die Skelettformel des Moleküls, das entsteht, wenn aus CH_3CHBr_2 zwei Moleküle HBr eliminiert werden.
3. Es gibt Additionen, welche im chemischen Gleichgewicht mit der Umkehrreaktion, der Eliminierung stehen. Eine solche Reaktion ist die Addition von Wasser an H_2CO und die Wassereeliminierung aus dem Additionsprodukt. Zeichnen Sie die Valenzstrichformel des Additionsproduktes. (Wasser wirkt bei der Addition als Nukleophil).

Kondensation und Hydrolyse

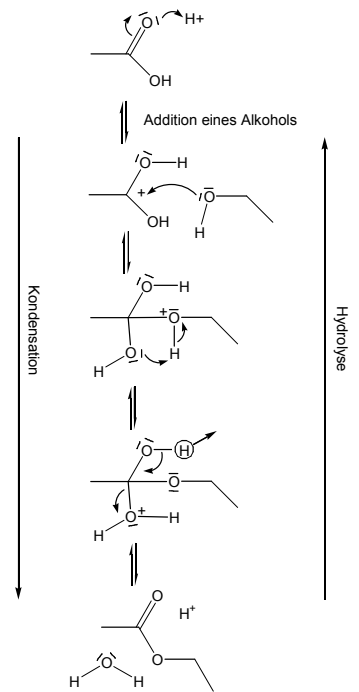
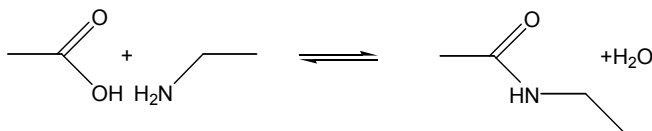
Die Reaktionen der Kondensation (Verdichtung) und der Hydrolyse (Hydro = Wasser, Lyse = Aufspaltung) sind zwei gegenläufige Reaktionen eines dynamischen chemischen Gleichgewichts, welche in der organisch-synthetischen Chemie und in der Biochemie geradezu zentral sind: Fast alle Verdauungsvorgänge z.B. sind Hydrolysen, welche enzymatisch katalysiert werden. In diesem Lernschritt werden die beiden Reaktionen beschrieben, wie sie in vitro (im Glas) ablaufen. Sie können in beiden Richtungen durch Base, wie durch Säure katalysiert werden. Der nebenstehende Mechanismus zeigt die säurekatalysierte Variante einer Kondensation von Essigsäure mit dem Alkohol Ethanol. Formal setzt sich die Reaktion aus einer Addition eines Alkohols an eine C=O-Doppelbindung und anschließender Eliminierung von Wasser zusammen, so dass sich die Doppelbindung wieder bildet. Es handelt sich also nicht um einen neuen Reaktionstyp. Je nach den beteiligten Alkylgruppen und Reaktionsbedingungen kann der Reaktionsmechanismus aber auch ein ganz anderer sein.

- Das gemeinsame Merkmal aller Kondensationen ist jeweils die Vereinigung von zwei Molekülen unter Abspaltung eines dritten kleineren Moleküls, in unserem Fall Wasser. So kann die nebenstehende Reaktionskette in einer für alle Kondensationen bzw. Hydrolysen gültigen Form folgendermaßen zusammengefasst werden:



Diese Kondensation wird in der Regel mit einem Überschuss an Alkohol durchgeführt um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben.

Es sind auch andere Molekülgruppen zur Kondensation fähig. Neben der besprochenen Kondensation der Gruppen -COOH und -OH ist die Kondensation der Gruppen -COOH und -NH₂ weit verbreitet, insbesondere beim Aufbau der wichtigen Stoffklasse der Proteine oder Eiweiße, welche gegen Ende dieses Buches besprochen werden:



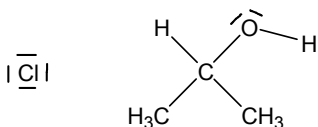
L 73

Fragen zu L 73

1. Welches Molekül entsteht nach Kondensation von zwei Molekülen CH₃CH₂OH? Verläuft diese Reaktion gleich wie die Kondensation von Essigsäure mit Ethanol?
2. Von welchem Molekül stammt das O-Atom im abgespaltenen Wassermolekül bei der säurekatalysierten Kondensation von Essigsäure mit Ethanol?
3. Welche Moleküle entstehen bei der mit NaOH(aq) basenkatalysierten Hydrolyse von CH₃COOCH₃? Wie liegen die Reaktionsprodukte am Ende der Reaktion vor?

Erfolgskontrolle zu Kapitel 10

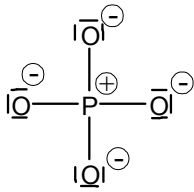
1. Das Phosphat-Ion besitzt eine dreifach negative Ladung (PO_4^{3-}). Wo befindet sich diese Ladung im Ion, bzw. wie kommt sie zustande? (Hinweis: Die Valenzstrichformel ist gemäß *L. Ionenverbindungen V-Mehratomige Ionen* im Kapitel 2 zu zeichnen.)
2. Von BF_3 lassen sich zwei verschiedene Grenzstrukturen zeichnen. Die eine ist isoelektronisch zu CO_3^{2-} , die andere weist eine so genannte Oktettlücke auf: ihr fehlt das vierte Valenzelektronenpaar am zentralen Boratom. Bortrifluorid gilt als starkes Elektrophil (am Boratom): Welche der Grenzstrukturen ist die vernünftiger?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, welche die Entstehung von 1,2-Dibrompropan aus Propan in Anwesenheit von Brom beschreibt. Wie heißt der Reaktionstyp? (Ohne Angabe ob nukleophil, elektrophil oder radikalisch).
4. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, welche die Entstehung von 1,2-Dibrompropan aus Propen in Anwesenheit von Brom beschreibt. Wie heißt der Reaktionstyp, der vom Reaktionstyp in Frage 3. verschieden ist? (Ohne Angabe ob nukleophil, elektrophil oder radikalisch).
5. Welche Elektronenbewegung ist beim folgenden bevorstehenden Angriff beim Aufeinandertreffen der beiden Teilchen zu zeichnen?



6. Welches Molekül (Gruppenformel angeben) entsteht bei der Addition von HCl an Propanon CH_3COCH_3 (enthält $\text{C}=\text{O}$ Doppelbindung).
7. Welche zwei weiteren Stoffe entstehen bei der Bromeliminierung aus 1,2-Dibromcyclohexan in Anwesenheit von Kaliumiodid (KI), wenn in der Reaktionsmischung der Stoff I_2 nachgewiesen werden kann.
8. Wie sieht das Kondensationsprodukt der Reaktion von CH_3COCl (enthält $\text{C}=\text{O}$ Doppelbindung) mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ aus, wenn in der Reaktionsmischung HCl nachgewiesen werden kann?
9. Welche Produkte entstehen nach Hydrolyse des Produktes aus Aufgabe 8.

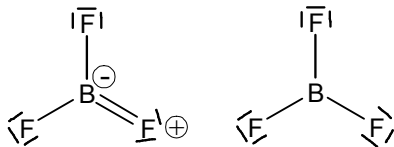
Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 10

1.



Vier negative Formalladungen auf den O-Atomen und eine positive auf dem P-Atom ergeben zusammen die dreifach negative Gesamtladung.

2.

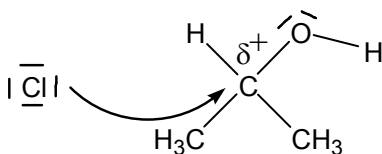


Beide sagen eine Dreiecksstruktur voraus. In der linken gibt es Formalladungen, in der rechten nicht. Die linke könnte die starken elektrophilen Eigenschaften des zentralen Boratoms nicht erklären, weil dieses eine negative Formalladung trägt. In der Variante rechts fehlt hingegen ein Elektronenpaar und die stark elektronegativen Fluoratome wirken auf das Boratom positiv polarisierend.

3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2 \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_3 + 2 \text{HBr}$. Es handelt sich um eine Substitution.

4. $\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_3$. Es handelt sich um eine Addition.

5.



6. HCl ist ein polares Molekül. Die Addition läuft bevorzugt so ab, dass das positiv polarisierte H-Atom sich an das negativ polarisierte O-Atom in Propanon anlagert, währenddessen sich das negativ polarisierte Cl-Atom an das positiv polarisierte C-Atom in Propanon bindet. Es entsteht $\text{CH}_3\text{CClOHCH}_3$.

7. Aus 1,2-Dibromcyclohexan entsteht nach einer Eliminierung Cyclohexen. Die Reaktion erfordert die Anwesenheit von I^- -Ionen (und K^+). Zwei Brom-Atome werden frei. Eines davon bildet mit I^- das Molekül IBr , unter Abgabe eines Elektrons, offenbar an Br zu Br^- . Es bildet außerdem der Stoff KBr .

8. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

9. Das Molekül von 9. wird unter Einfügen von Wasser aufgespalten. Es entsteht CH_3COOH und wieder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

