

Org. Reaktionsmechanismen

Jonathan Pagelsdorf

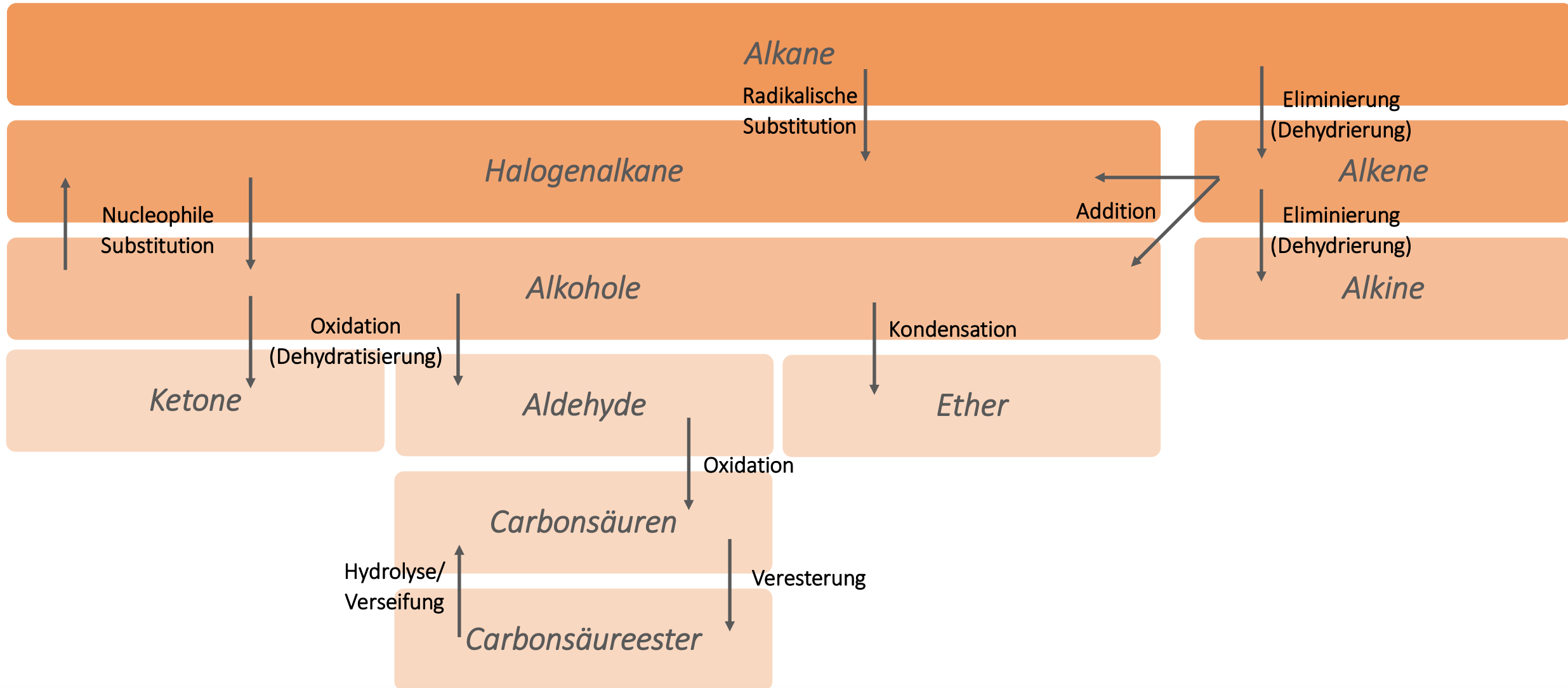


Inhaltsübersicht

1. Überblick über organische Stoffgruppen und deren Reaktionen
2. Radikalische Substitution
3. Nucleophile Substitution (S_N)
4. Vom Alkohol zum Ether
5. Vom Alkohol zum Aldehyd/Keton
6. Vom Aldehyd zur Carbonsäure
7. Von der Carbonsäure zum Ester
8. Aromaten (S_{EAr})

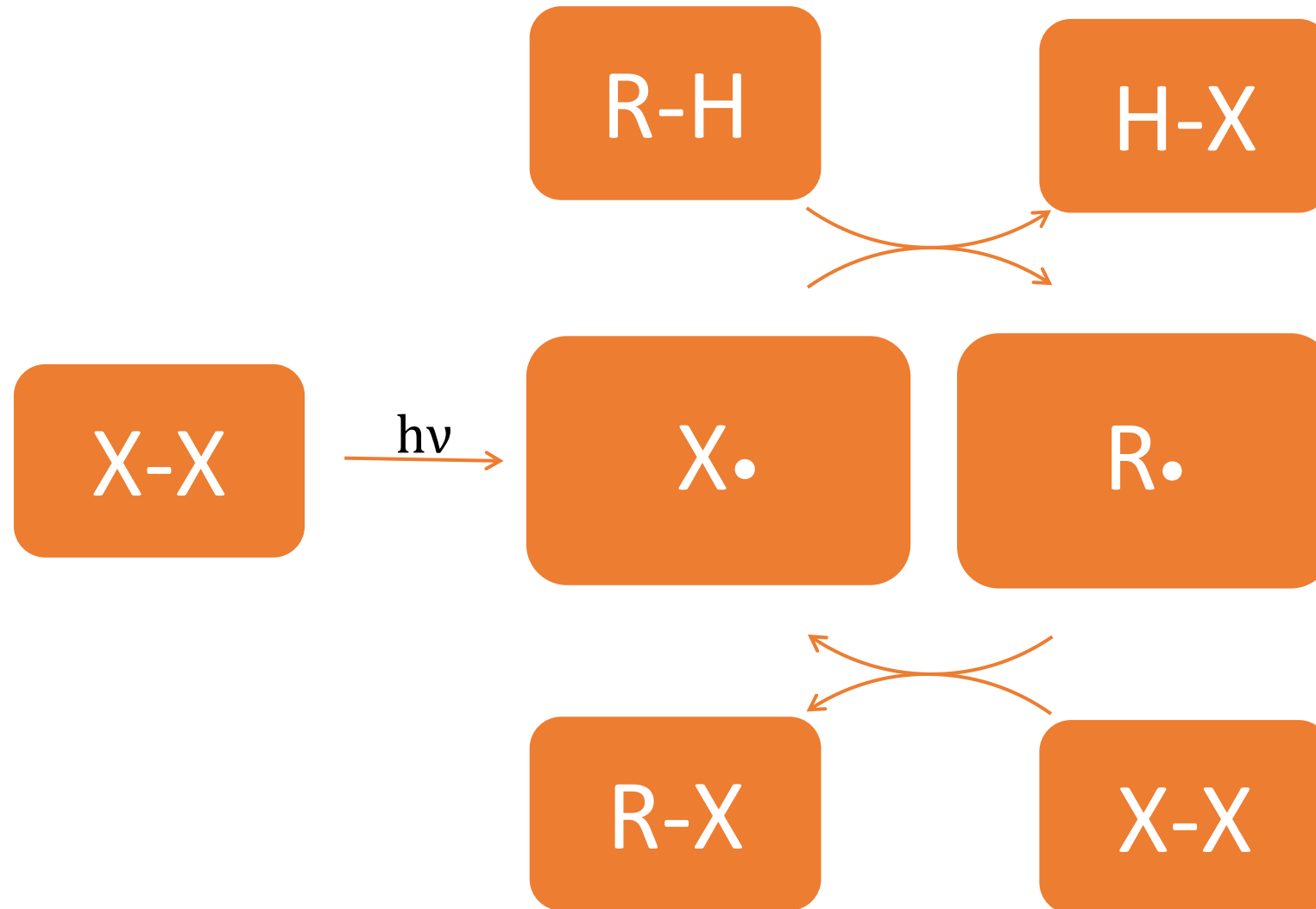


1. Überblick über org. Stoffgruppen und deren Reaktionen





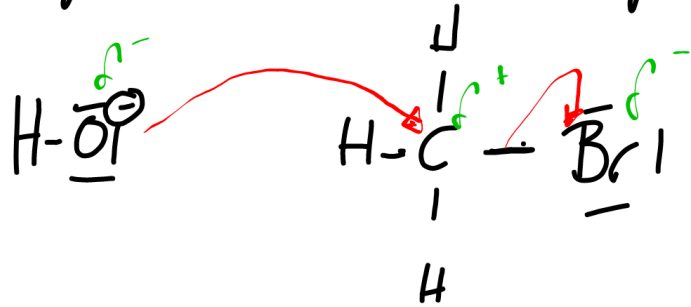
1. Radikalische Substitution



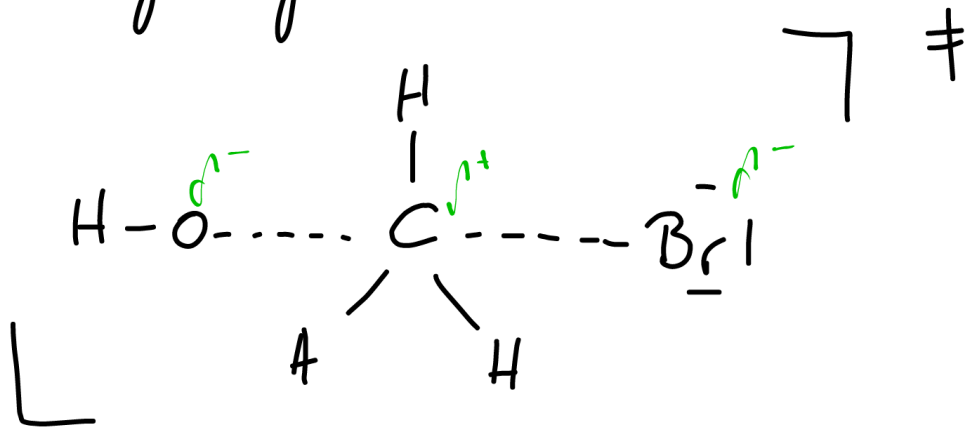


2. Nucleophile Substitution (S_N)

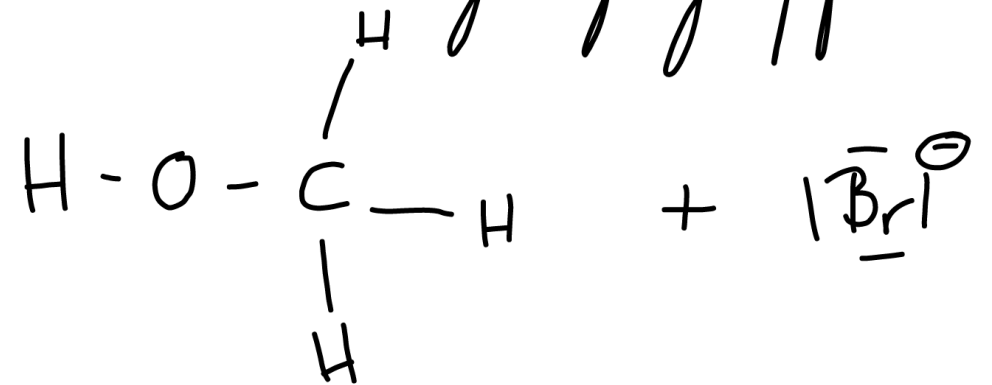
Angriff des nucleophilen Teilchens:



Übergangszustand:



Austritt der Abgangsgruppe:





2. Nucleophile Substitution (S_N)

Einfluss des angegriffenen Teilchens:

- Je größer der Alkylrest (R-) am angegriffenen C-Atom, desto langsamer verläuft die Rxn.

Einfluss des eintretenden Teilchens (Nucleophil):

- Je leichter das Nu ein Elektronenpaar für die Bindungsbildung bereitstellen kann, bzw. je höher die Elektronendichte, desto besser verläuft die Rxn.
 $\text{}^-\text{OH} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$
- Je besser das Nu *polarisierbar* ist, desto leichter steht das Elektronenpaar zur Bindung zur Verfügung.
 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

Einfluss des austretenden Teilchens (Abgangsgruppe):

- Je kleiner die Bindungsenergie zwischen dem angegriffenem C-Atom und Nucleofug, desto schneller verläuft die Rxn.
 $\text{C—I} > \text{C—F}$

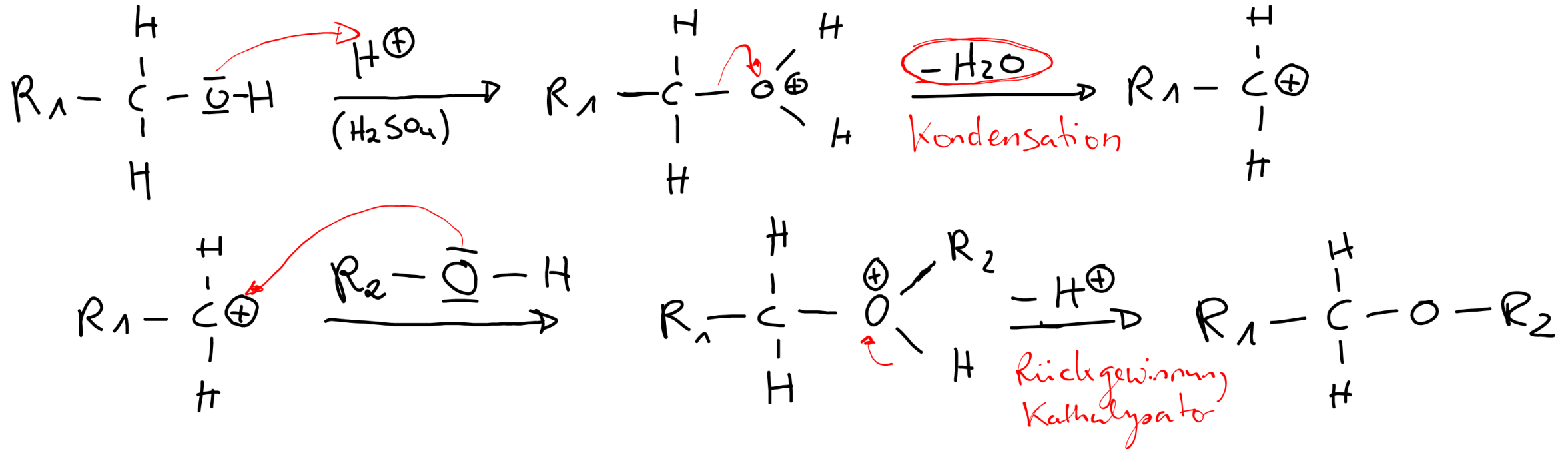
Einfluss des Lösungsmittels:

- Polare Lösungsmittel stabilisieren die gebildeten Ionen $\rightarrow$ begünstigen die S_N

$\rightarrow$ Die konkrete Reaktion wird von allen Faktoren bestimmt.



3. Vom Alkohol zum Ether



- Bei niedrigen Temperaturen (<140°C), sonst überwiegt die Eliminierung
- Säure katalysierte Rxn.
- Elektrophiles Carbeniumion wird nucleophil vom R₂-OH angegriffen.
- Bei der Rxn von 2 gleichen Alkoholen entstehen symmetrische Ether.



3. Vom Alkohol zum Ether

Eigenschaften:

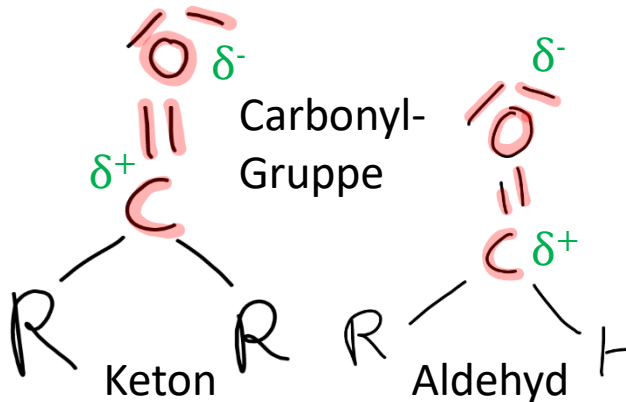
- Zwischen 2 Ethern keine Wasserstoff-Brückenbindungen, aber van-der-Waals-Wechselwirkungen. → vergleichbare Sdp. zu Alkanen der selben Kohlenstoffatomanzahl
- Bei Mischung mit H_2O entstehen 2 Phasen. Trotz Anschein der Unlöslichkeit beider Substanzen mischen sie sich durch Wasserstoff-Brückenbindungen.



4. Vom Alkohol zum Aldehyd/Keton

Eigenschaften:

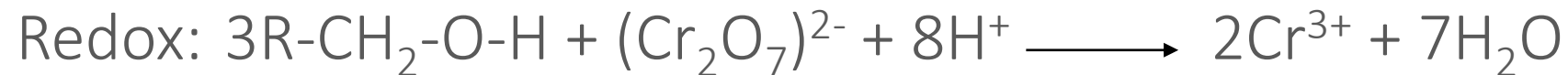
- Durch die ebene Struktur und der Polarität sind Carbonylverbindungen besonders reaktiv.
- Starke Polarität führt zu Dipol-Dipol-WW, jedoch keine WBB untereinander.
- Kurzkettige Carbonylverbindungen sind wasserlöslich, da sie mit H_2O WBB ausbilden können.





4. Vom Alkohol zum Aldehyd/Keton

Synthese:

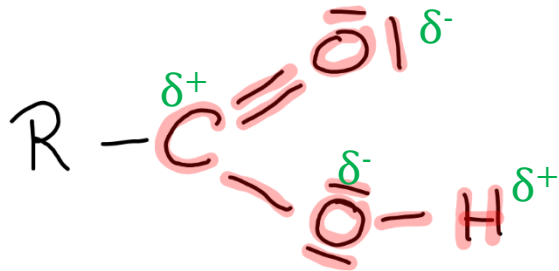




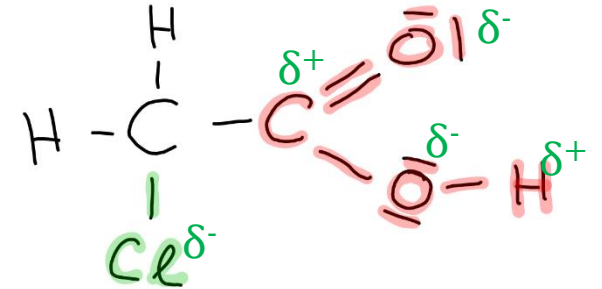
5. Vom Aldehyd zur Carbonsäure

Eigenschaften:

- Carbonsäuren sind BRÖNSTED-Säuren:
$$\text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
- C=O Gruppe übt ein -I-Effekt aus, daher sind Carbonsäuren deutlich bessere Säuren als Alkohole
- Jedoch sind sie immer noch eher schwache Säuren ($\text{pKs} > 3,65$)



Carboxyl-Gruppe

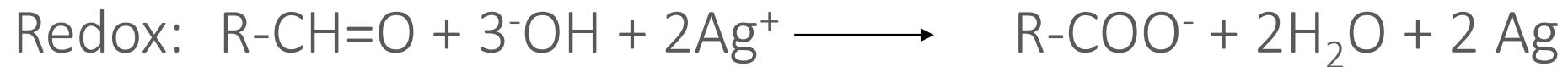
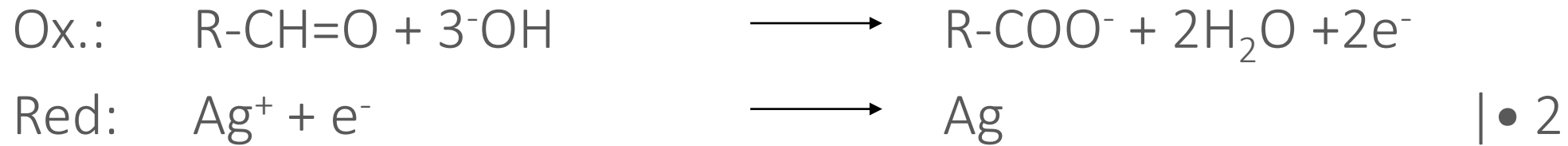


Substituent mit -I-Eff



5. Vom Aldehyd zur Carbonsäure

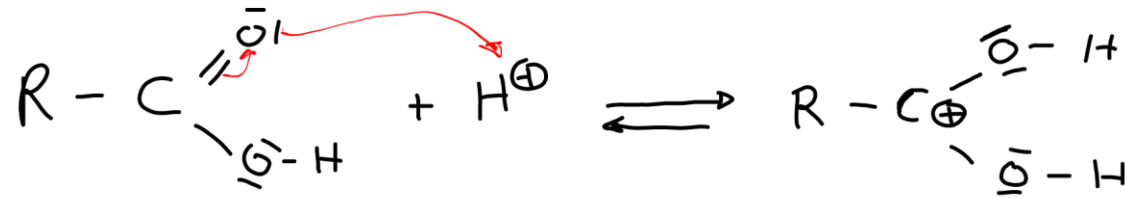
Synthese:



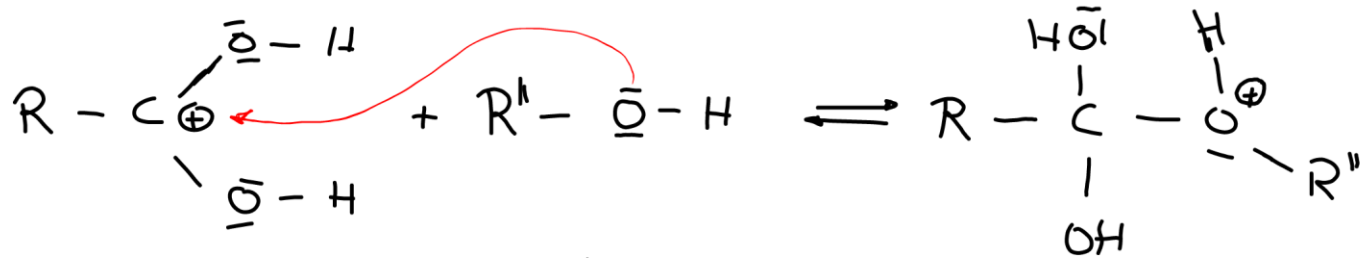


6. Von der Carbonsäure zum Ester

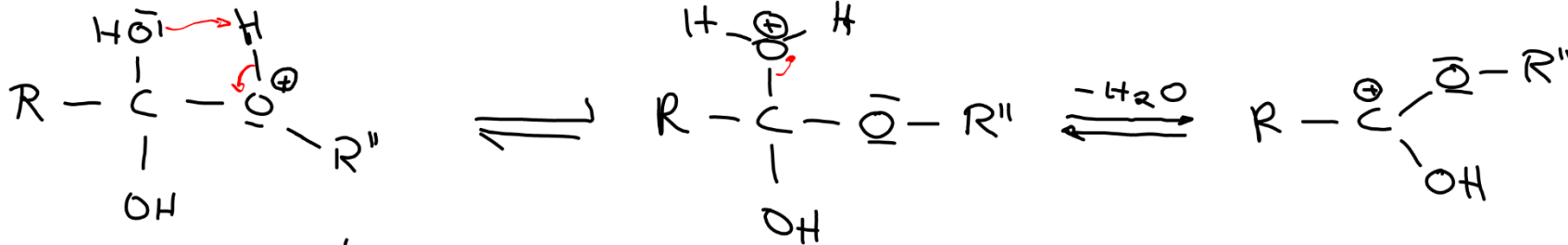
Veresterung: säurekatalysiert



Aktivierung



Addition



Eliminierung

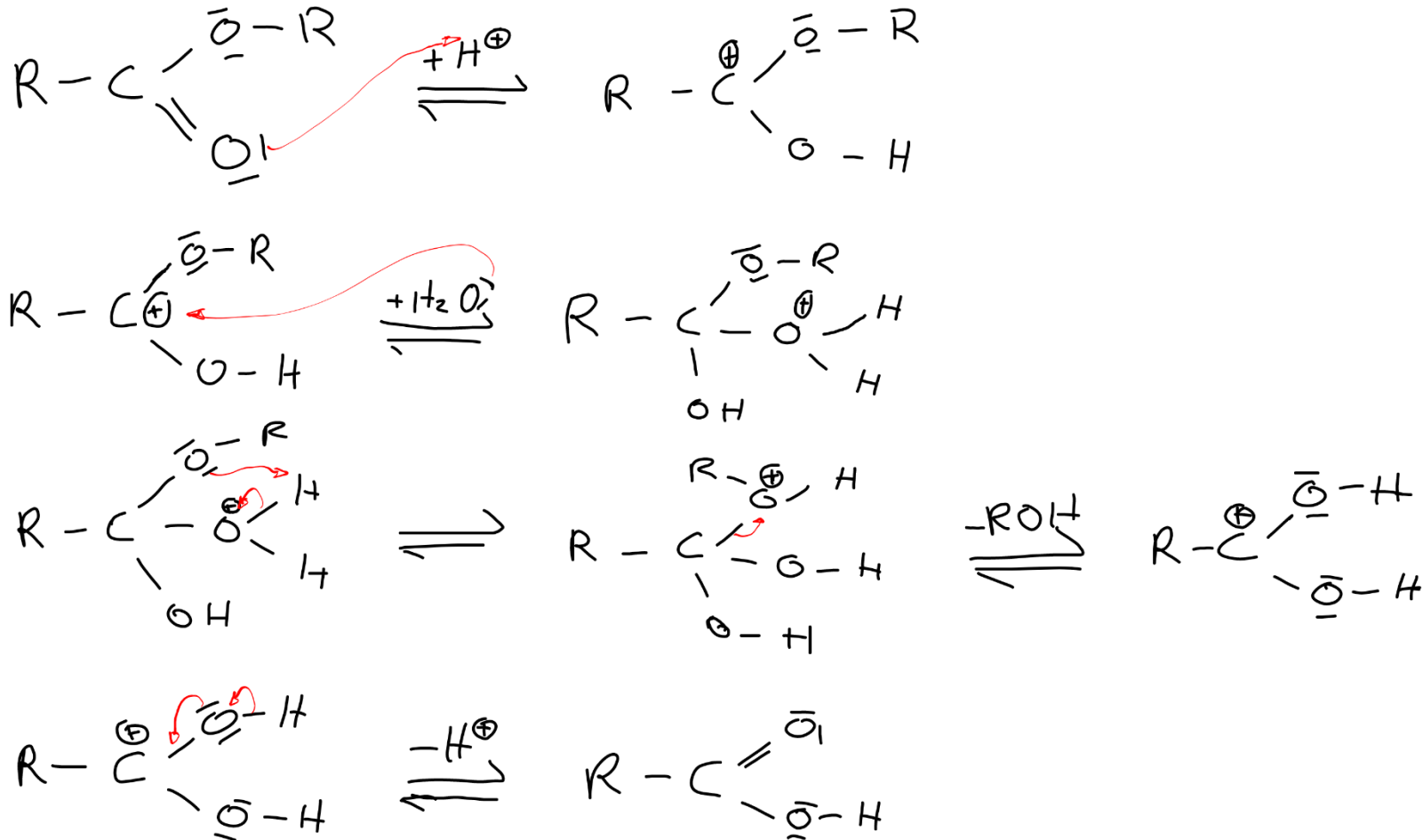


Stabilisierung



6. Von der Carbonsäure zum Ester

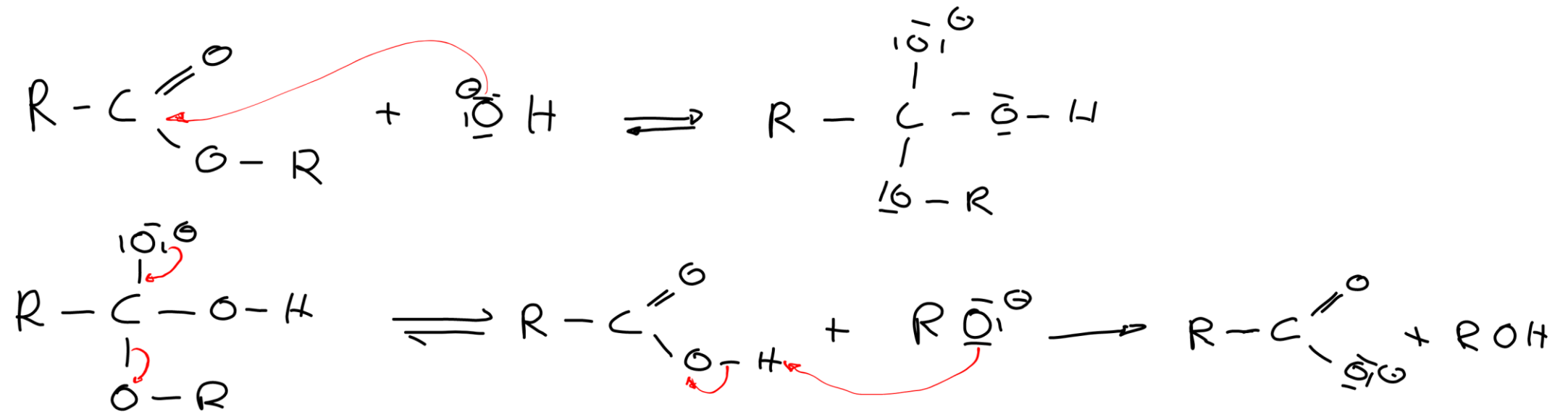
Esterspaltung:





6. Von der Carbonsäure zum Ester

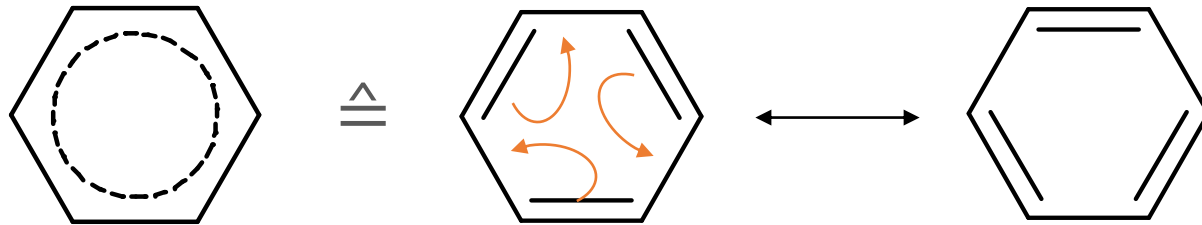
Verseifung:





7. Aromaten (S_{EAr})

- Delokalisierte π -Elektronen



- Aromatischer Zustand:
 - Passt die Hückel-Regel? ($4n + 2$ π -Elektronen)
 - Ringförmig?
 - Konjugiertes π -System?
 - Planares Molekül?



7. Aromaten (S_{EAr})

Abiturprüfung 2019

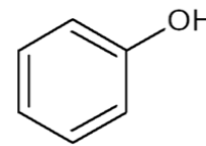
Chemie, Leistungskurs

Aufgabenstellung:

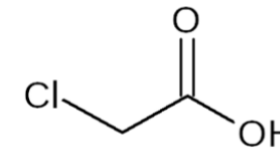
Von der Chlorgewinnung zum Herbizid

3. Erläutern Sie die Synthese von Monochlorphenol in Einzelschritten und unter Angabe von Strukturformeln. Diskutieren Sie den Ort der Zweitsubstitution. (16 Punkte)
4. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Synthese von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure ausgehend von 2,4-Dichlorphenol, Natronlauge und Monochloressigsäure unter Verwendung von Strukturformeln an. Entwickeln Sie einen möglichen Reaktionsablauf für die Synthese in Einzelschritten und unter Angabe von Strukturformeln. Diskutieren Sie den Einsatz von 2,4-D als Herbizid. (18 Punkte)

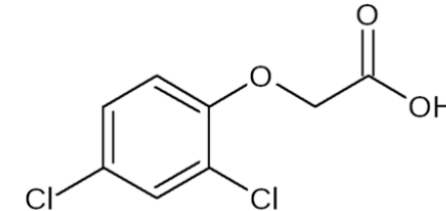
Strukturformeln:



Phenol



Monochloressigsäure



2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)

Sicherheitsrelevante Informationen:

Aufnahmewege für 2,4-D

Atemwege: 2,4-D kann u. a. in Form von Stäuben inhaliert werden. Untersuchungen deuten auf eine effektive Resorption über den Atemtrakt hin.

Haut: Bei der Anwendung von 2,4-D-Herbiziden in der Land- und Forstwirtschaft wird die Aufnahmemöglichkeit über die Haut als der weitaus wichtigste Expositionsweg eingeschätzt.

Fachspezifische Vorgaben:

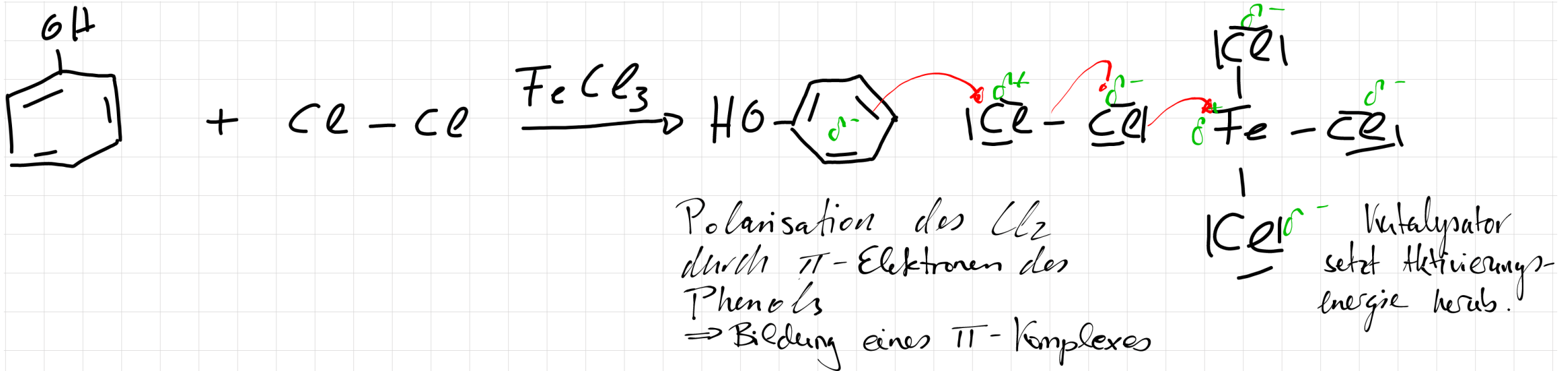
Das beim Diaphragma-Verfahren gewonnene Chlorgas wird für die Chlorierung von Phenol – unter Verwendung des Katalysators Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) – genutzt.

Bei zweifacher Chlorierung des Phenols entsteht hauptsächlich 2,4-Dichlorphenol. Aus diesem kann durch Reaktion mit Monochloressigsäure in Gegenwart von Natriumhydroxid das Herbizid 2,4-D synthetisiert werden.

Bei der Herstellung von 2,4-D können krebserregende Stoffe als Nebenprodukte entstehen.

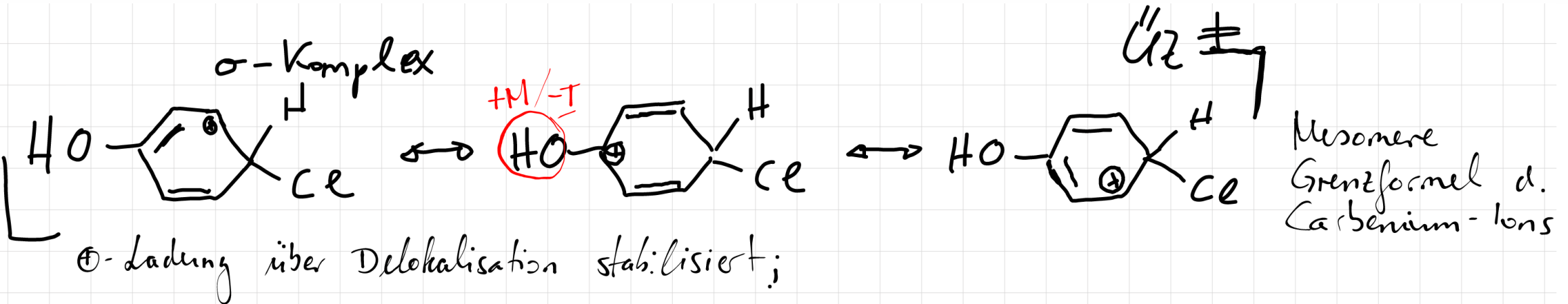


7. Aromaten (S_EAr)





7. Aromaten (S_EAr)



$M\text{-Effekt} > I\text{-Effekt}$

$+M$ -Effekt stabilisiert die $\oplus$ Ladung zusätzlich

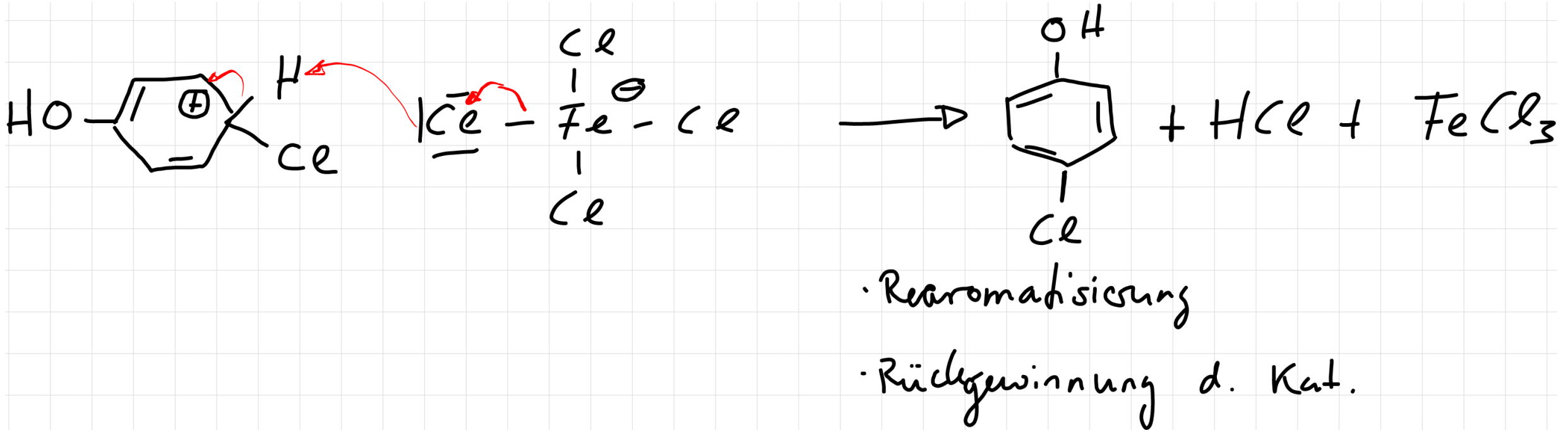
($\oplus$ Ladungen an elektronenziehenden Substituenten verboten!)

$\rightarrow$ begünstigt S_EAr in ortho & para-Stellung

$\Rightarrow$ durch sterische Effekte HP - para.

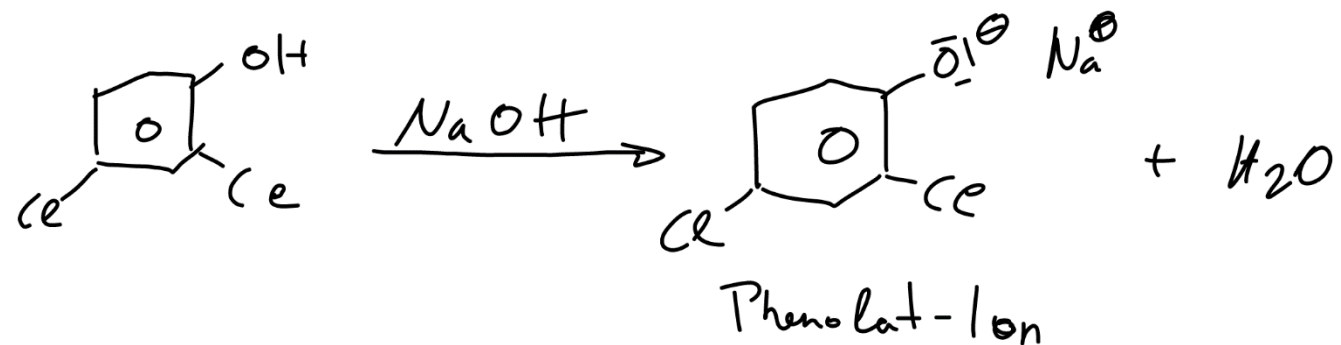
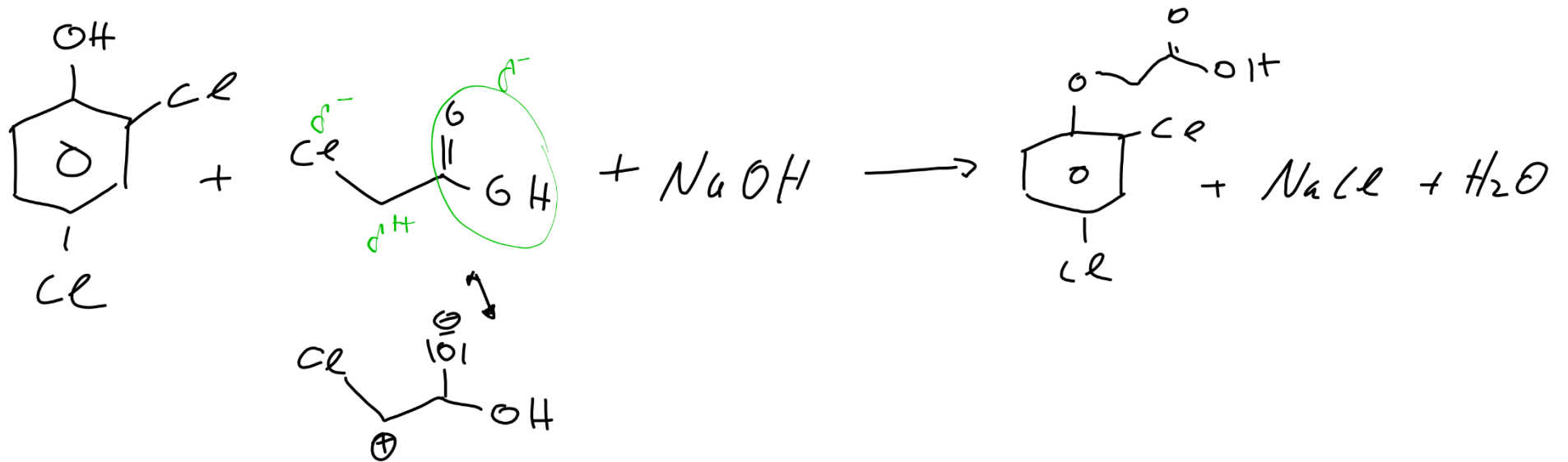


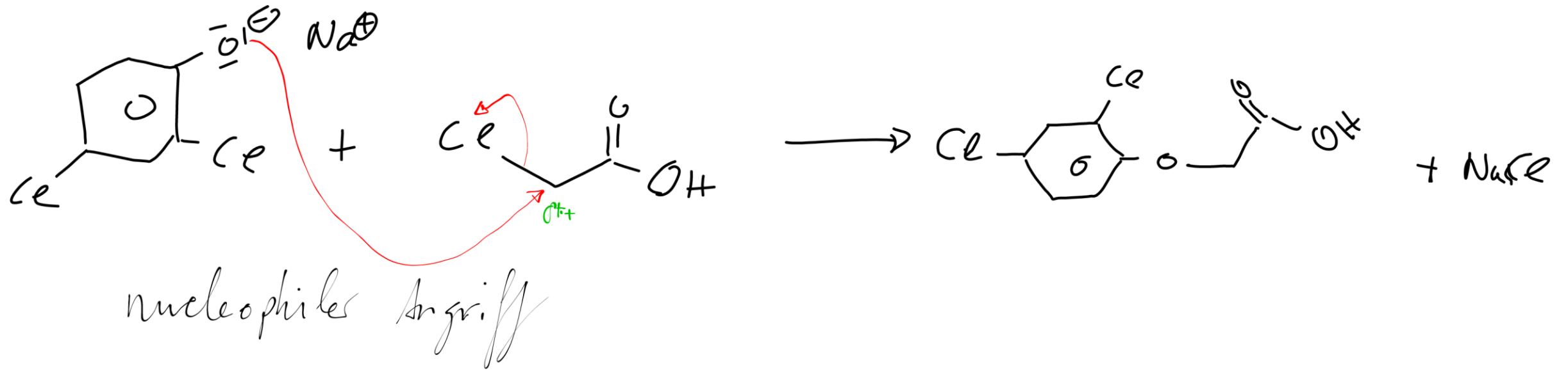
7. Aromaten ($S_E\text{Ar}$)





Aufgabe 4:





Fragen ?

Viel Erfolg
&
Danke fürs Zuhören