

# Org. Reaktionsmechanismen

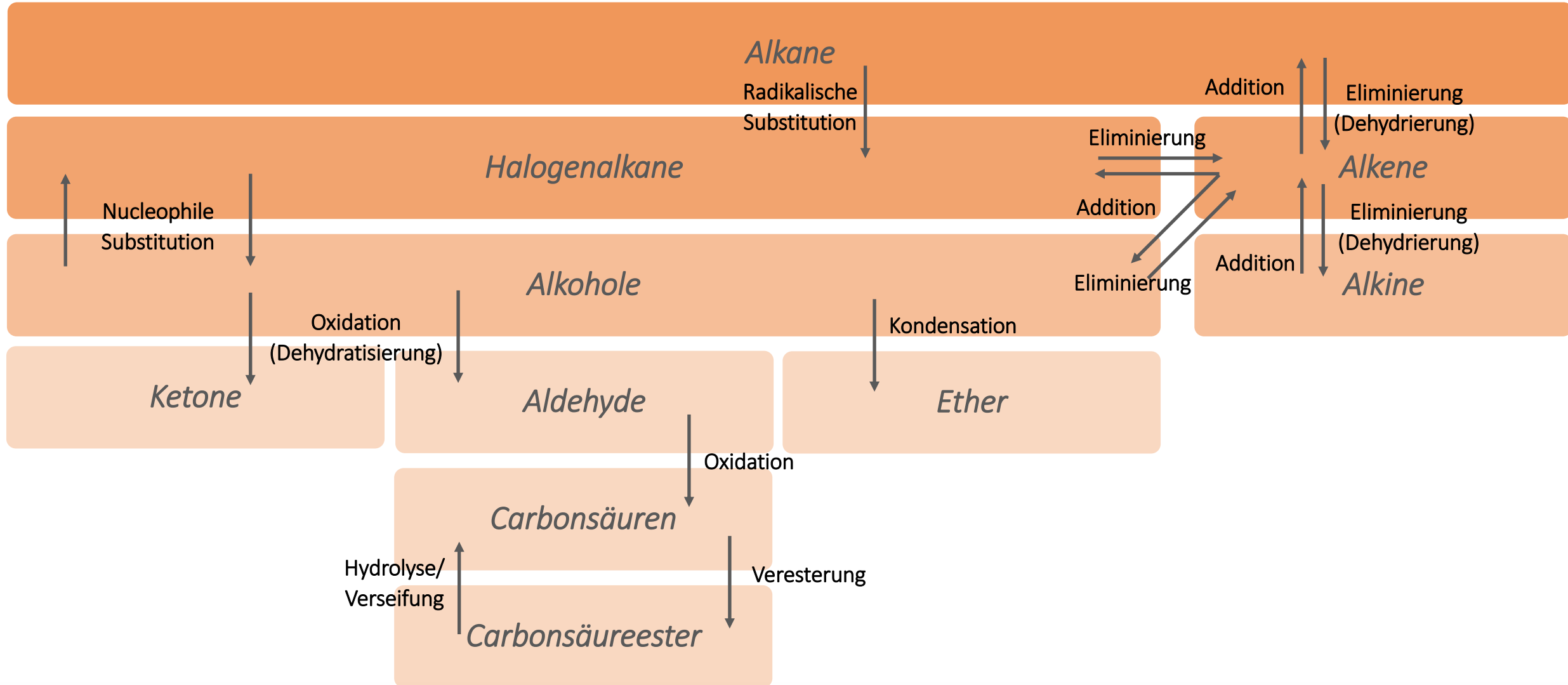
Jonathan Pagelsdorf

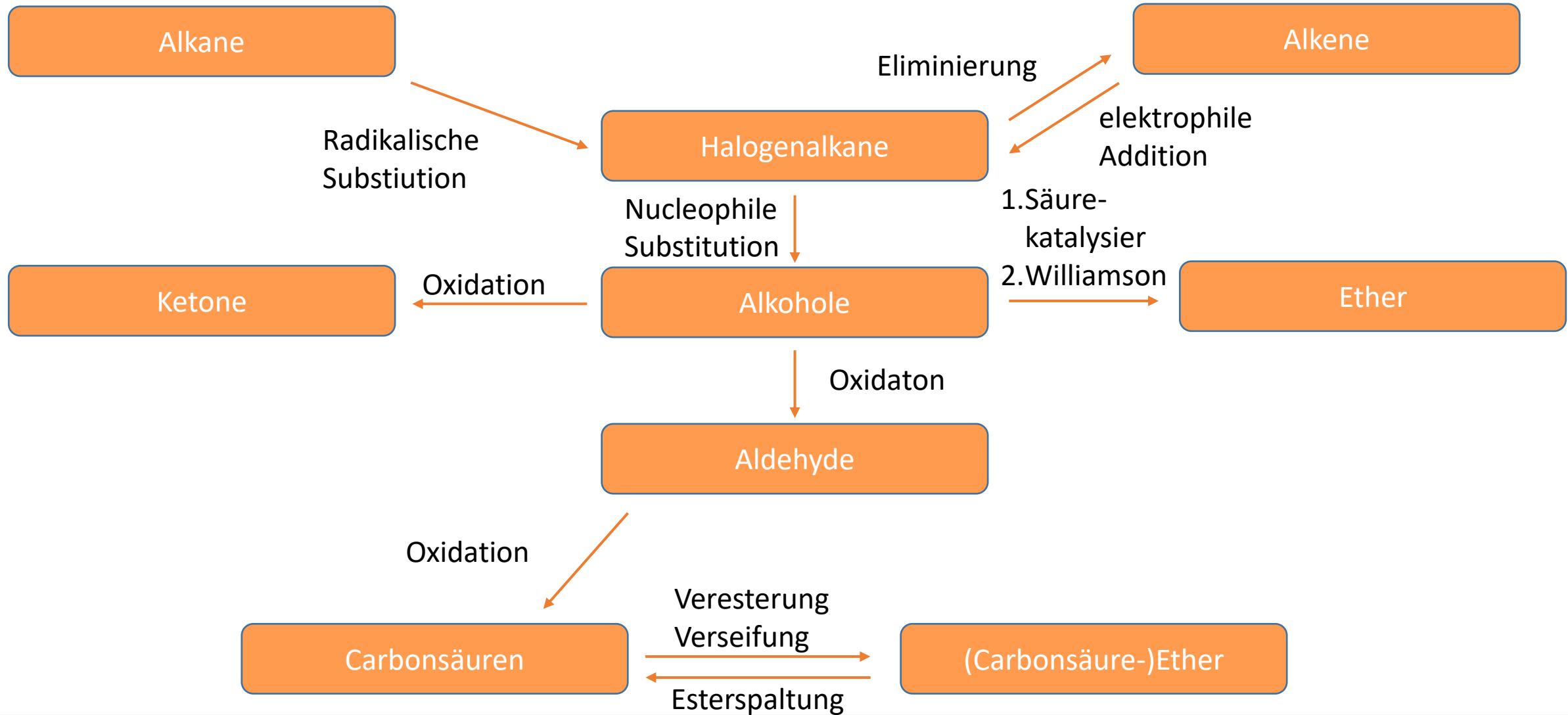


# Inhaltsübersicht

1. Überblick über organische Stoffgruppen und deren Reaktionen
2. Radikalische Substitution
3. Eliminierung
4. Elektrophile Addition
5. Nucleophile Substitution ( $S_N$ )
6. Vom Alkohol zum Ether
7. Vom Alkohol zum Aldehyd/Keton
8. Vom Aldehyd zur Carbonsäure
9. Von der Carbonsäure zum Ester
10. Aromaten ( $S_EAr$ )

# 1. Überblick über org. Stoffgruppen und deren Reaktionen

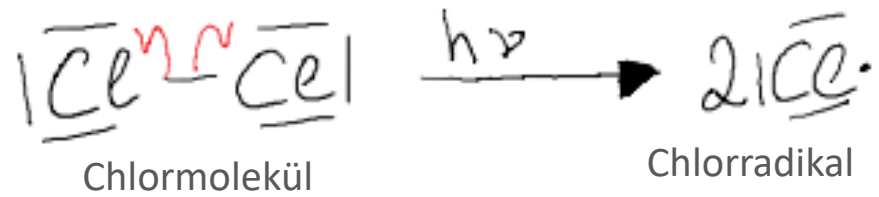




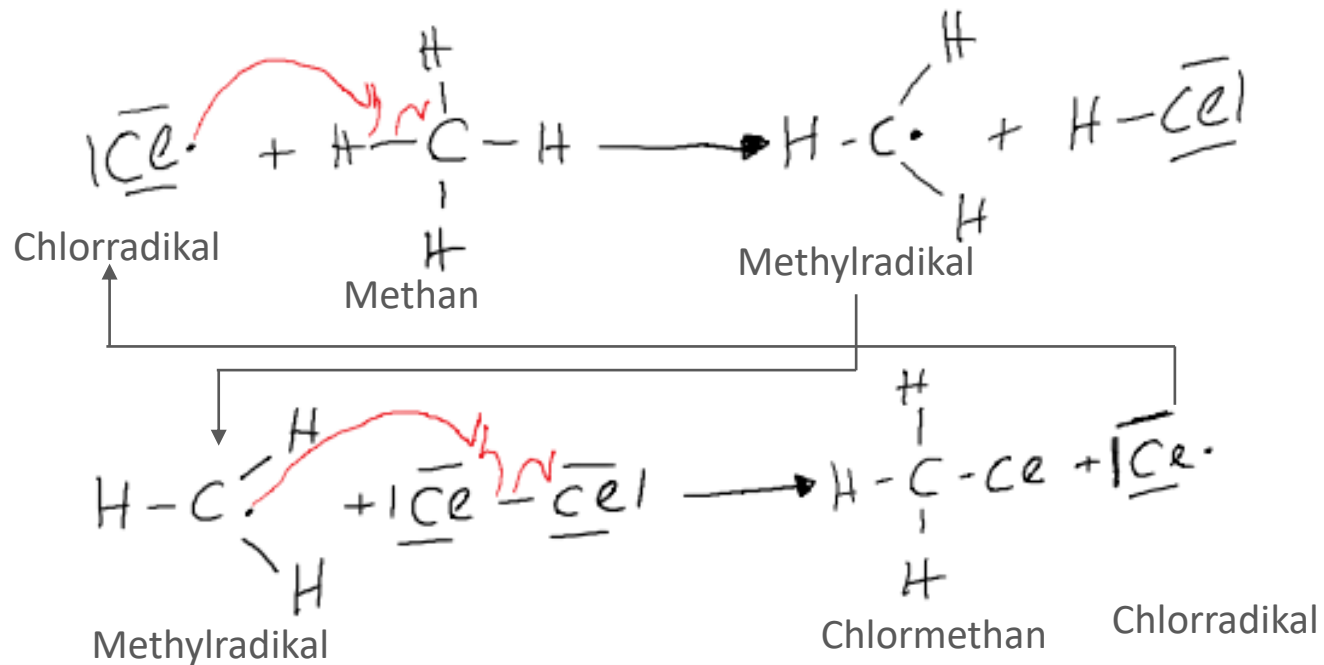


## 2. Radikalische Substitution

Startreaktion / Kettenstart:



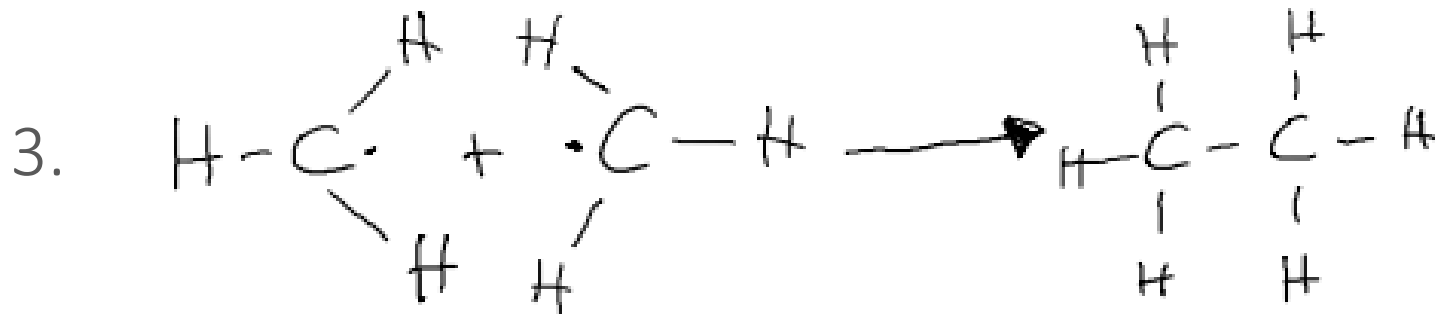
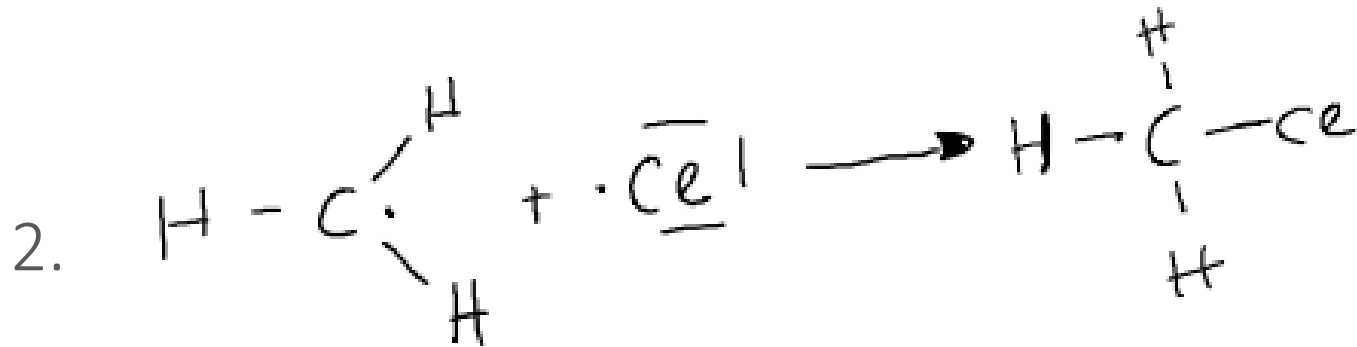
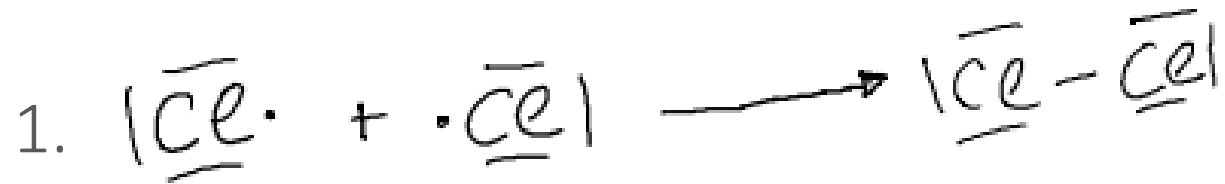
Kettenfortpflanzung:





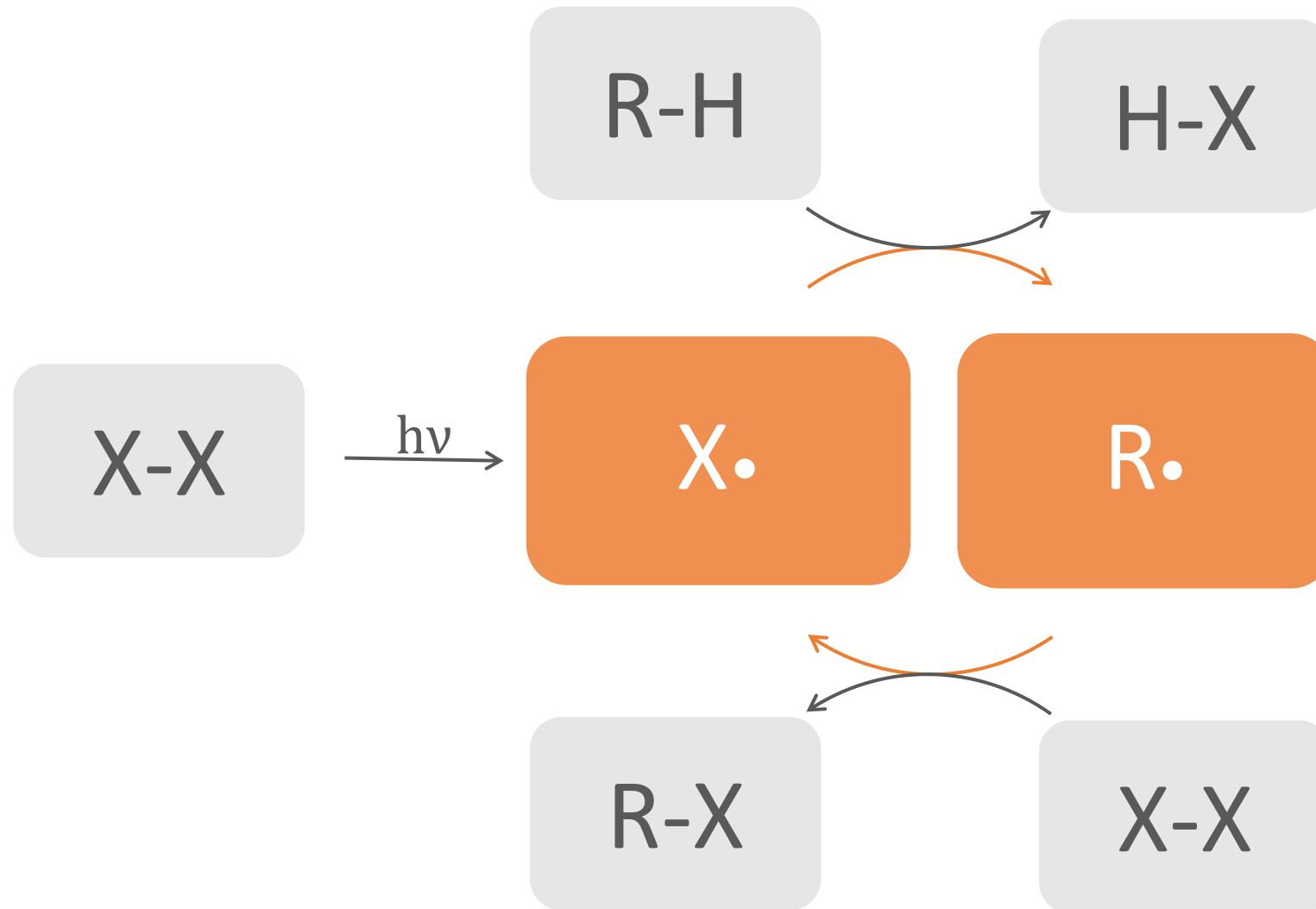
## 2. Radikalische Substitution

Kettenabbruchreaktion:





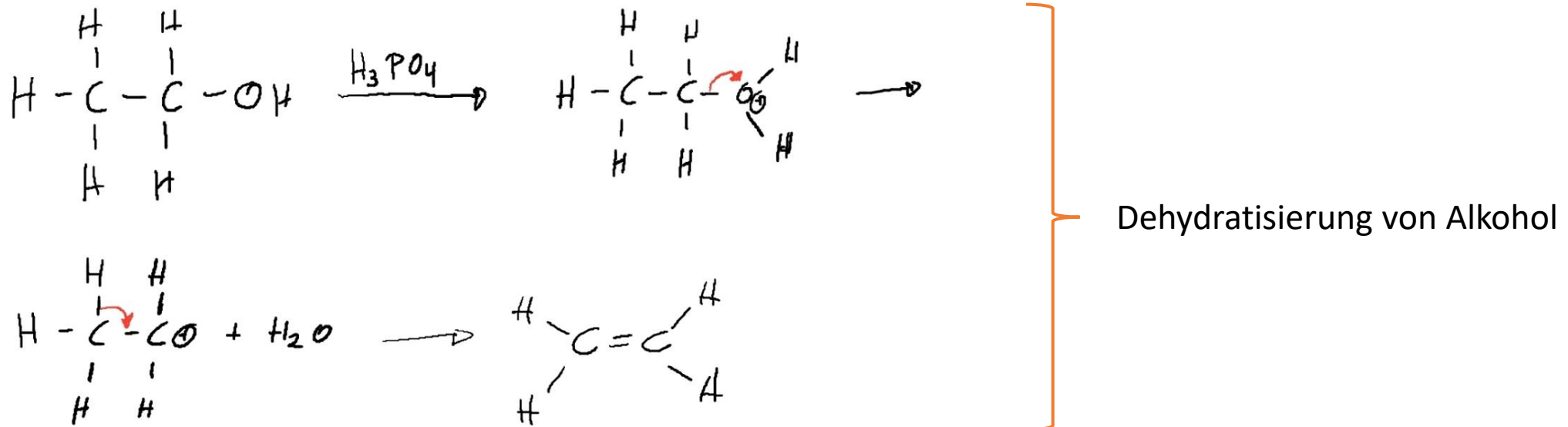
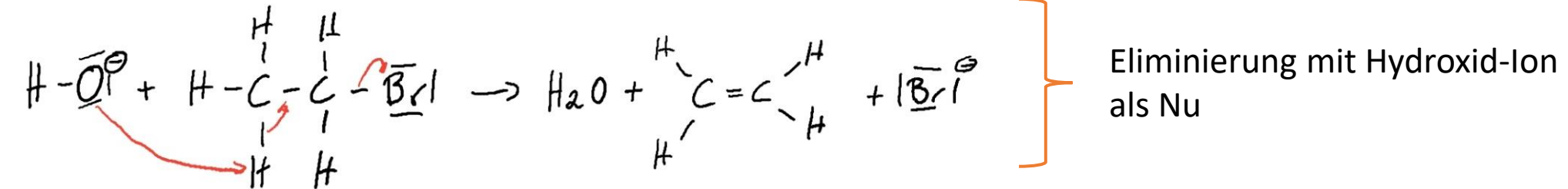
## 2. Radikalische Substitution





### 3. Eliminierung (E)

- Bei der E werden zwei Atome oder Atomgruppen von benachbarten C-Atomen eines Moleküls abgespalten. → C=C Mehrfachbindung

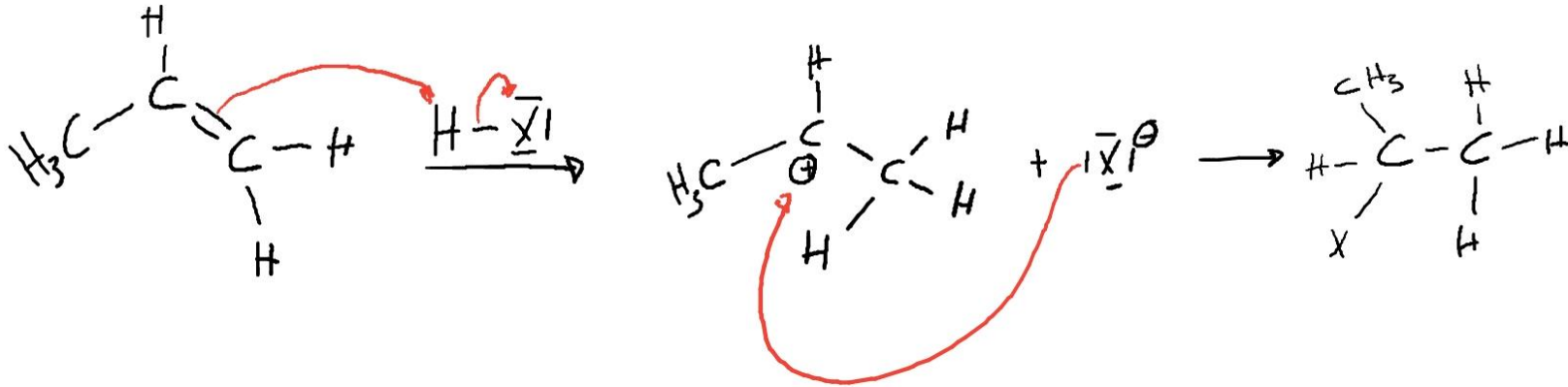






## 4. Elektrophile Addition ( $A_E$ )

- Bei der Additionsreaktion lagert sich immer erst das positive Teilchen (Elektrophil) an das Kohlenstoffatom an.  $\rightarrow$  elektrophile Addition
- Das Elektrophil lagert sich immer an das C-Atom mit den meisten Wasserstoffen an (oder an der geringer substituierte C-Atom)

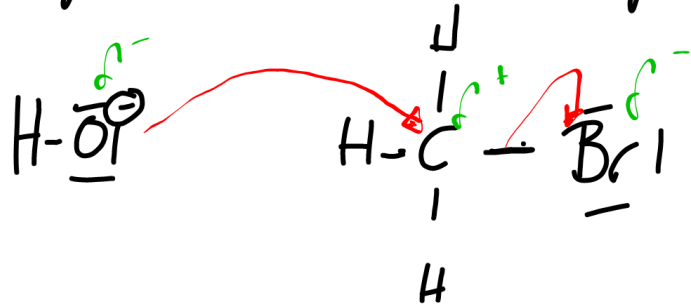


- Addition von:  $H_2O$ : Alkohole  
 $H_2$ : Alkane  
 $HX$ : Halogenalkane

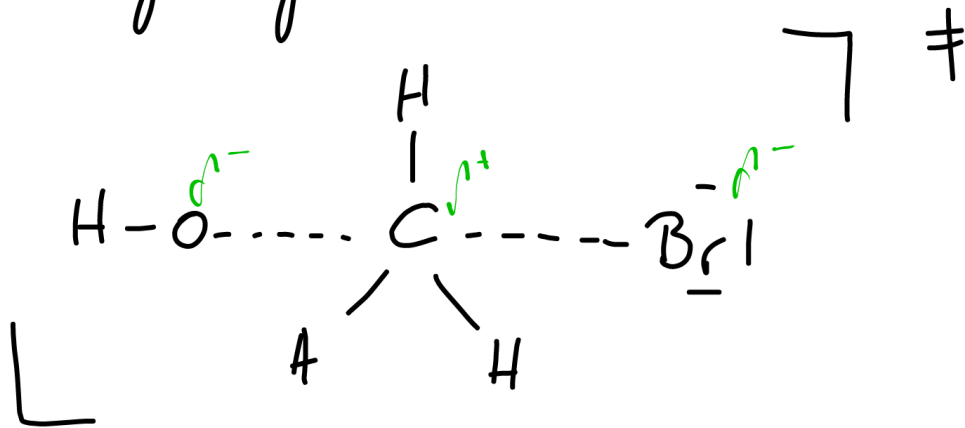


## 5. Nucleophile Substitution ( $S_N$ )

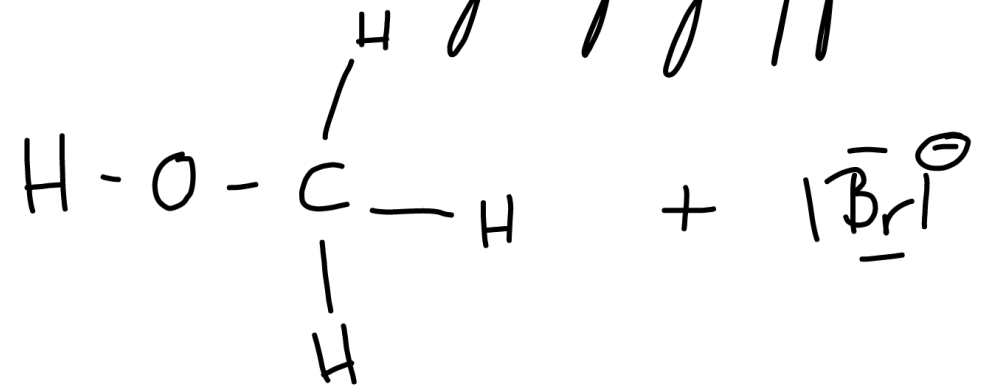
Angriff des nucleophilen Teilchens:



Übergangszustand:



Austritt der Abgangsgruppe:





## 5. 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:

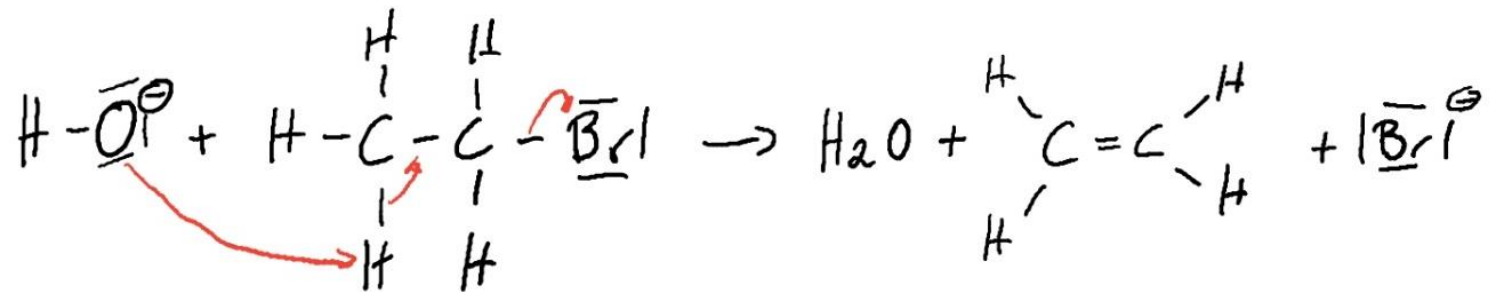
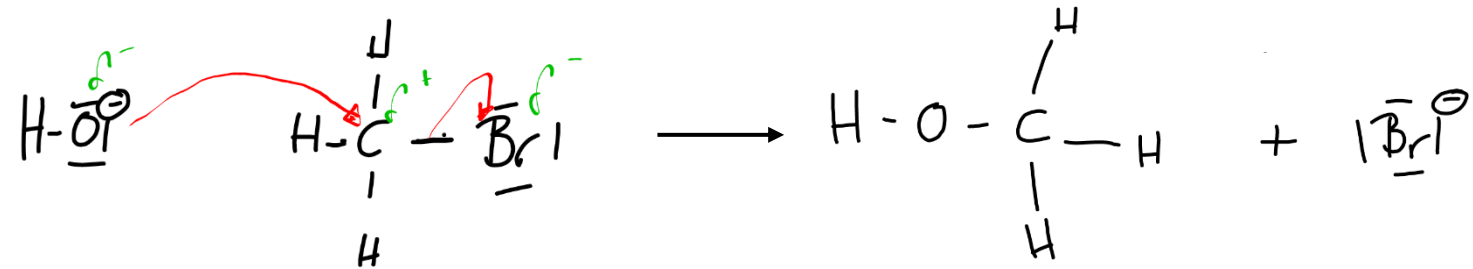
- Polare Lösungsmittel stabilisieren die gebildeten Ionen  $\rightarrow$  begünstigen die  $S_N$

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



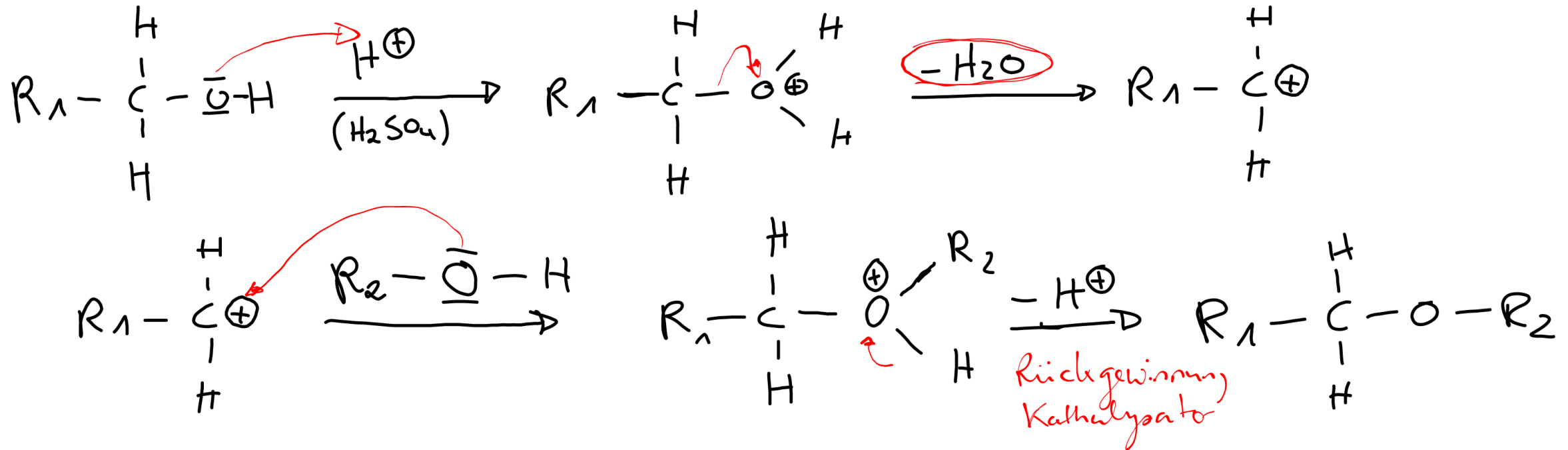
## 5. Nucleophile Substitution ( $S_N$ )

Nucleophile Substitution ( $S_N$ ) vs. Eliminierung (E)





## 6. Vom Alkohol zum Ether



- Bei niedrigen Temperaturen ( $<140^\circ\text{C}$ ), sonst überwiegt die Eliminierung
- Säure katalysierte Rxn.
- Elektrophiles Carbeniumion wird nucleophil vom  $\text{R}_2\text{-OH}$  angegriffen.
- Bei der Rxn von 2 gleichen Alkoholen entstehen symmetrische Ether.



## 6. Vom Alkohol zum Ether

### Eigenschaften:

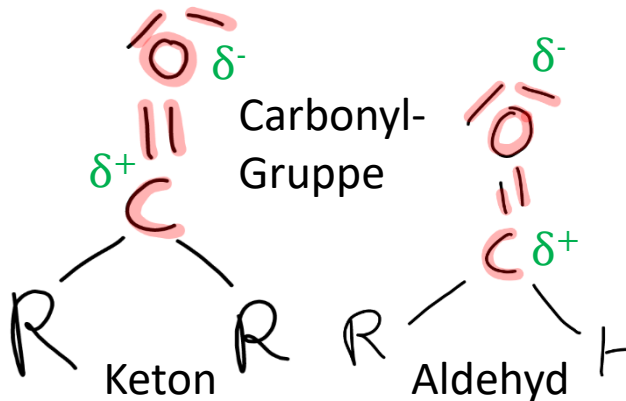
- Zwischen 2 Ethern keine Wasserstoff-Brückenbindungen, aber van-der-Waals-Wechselwirkungen. → vergleichbare Sdp. zu Alkanen der selben Kohlenstoffatomanzahl
- Bei Mischung mit  $H_2O$  entstehen 2 Phasen. Trotz Anschein der Unlöslichkeit beider Substanzen mischen sie sich durch Wasserstoff-Brückenbindungen.



## 7. 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  $\text{H}_2\text{O}$  WBB ausbilden können.





## 7. Vom Alkohol zum Aldehyd/Keton

Synthese:



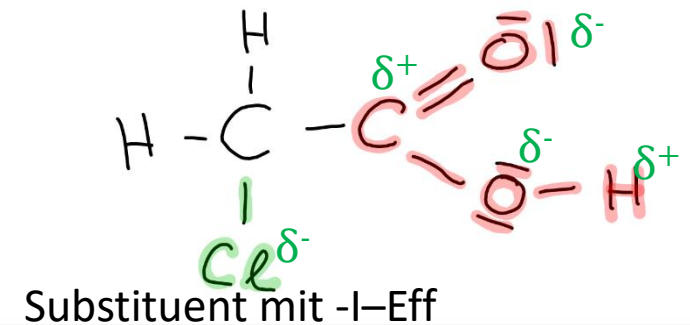
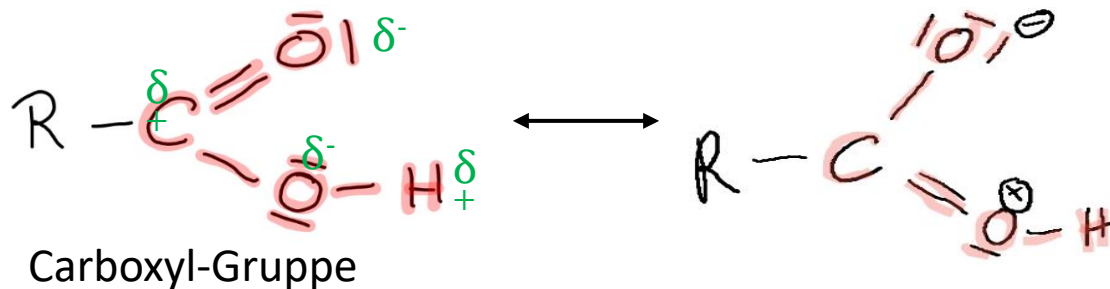




## 8. Vom Aldehyd zur Carbonsäure

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 -M-Effekt/ -I-Effekt aus, daher sind Carbonsäuren deutlich bessere Säuren als Alkohole
- R übt einen +I-Effekt aus  $\rightarrow$  die Säurestärke nimmt in der homologen Reihe der Alkansäuren ab.
- Jedoch sind sie immer noch eher schwache Säuren ( $\text{pK}_s > 3,65$ )



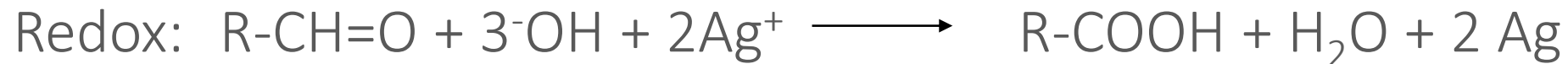
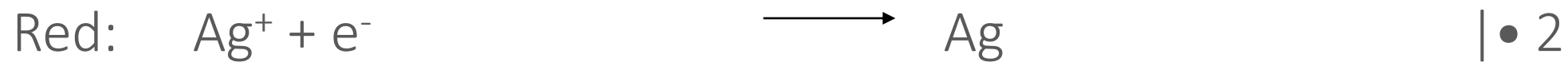


## 8. Vom Aldehyd zur Carbonsäure

Synthese:



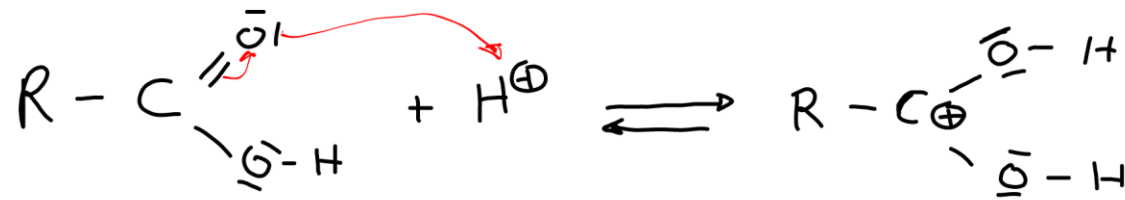
Tollens-Probe:



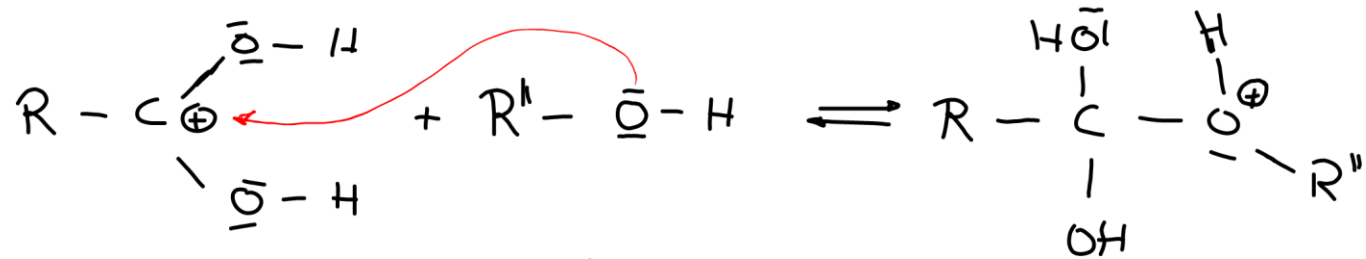


## 9. Von der Carbonsäure zum Ester

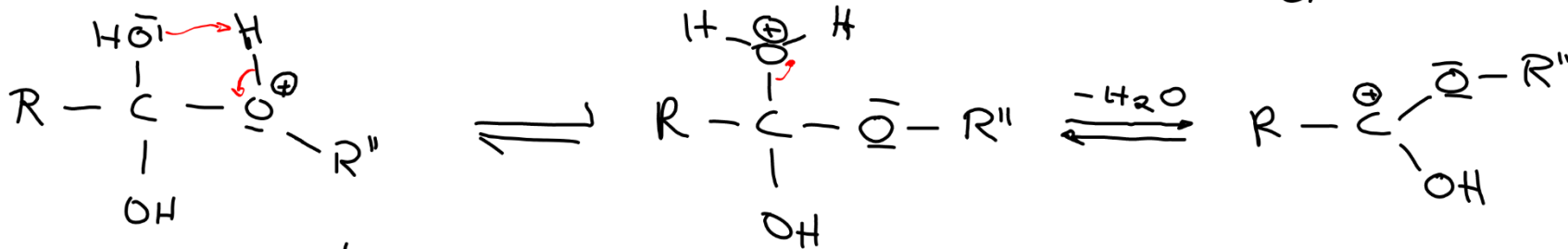
Veresterung: säurekatalysiert



Aktivierung



Addition



Eliminierung

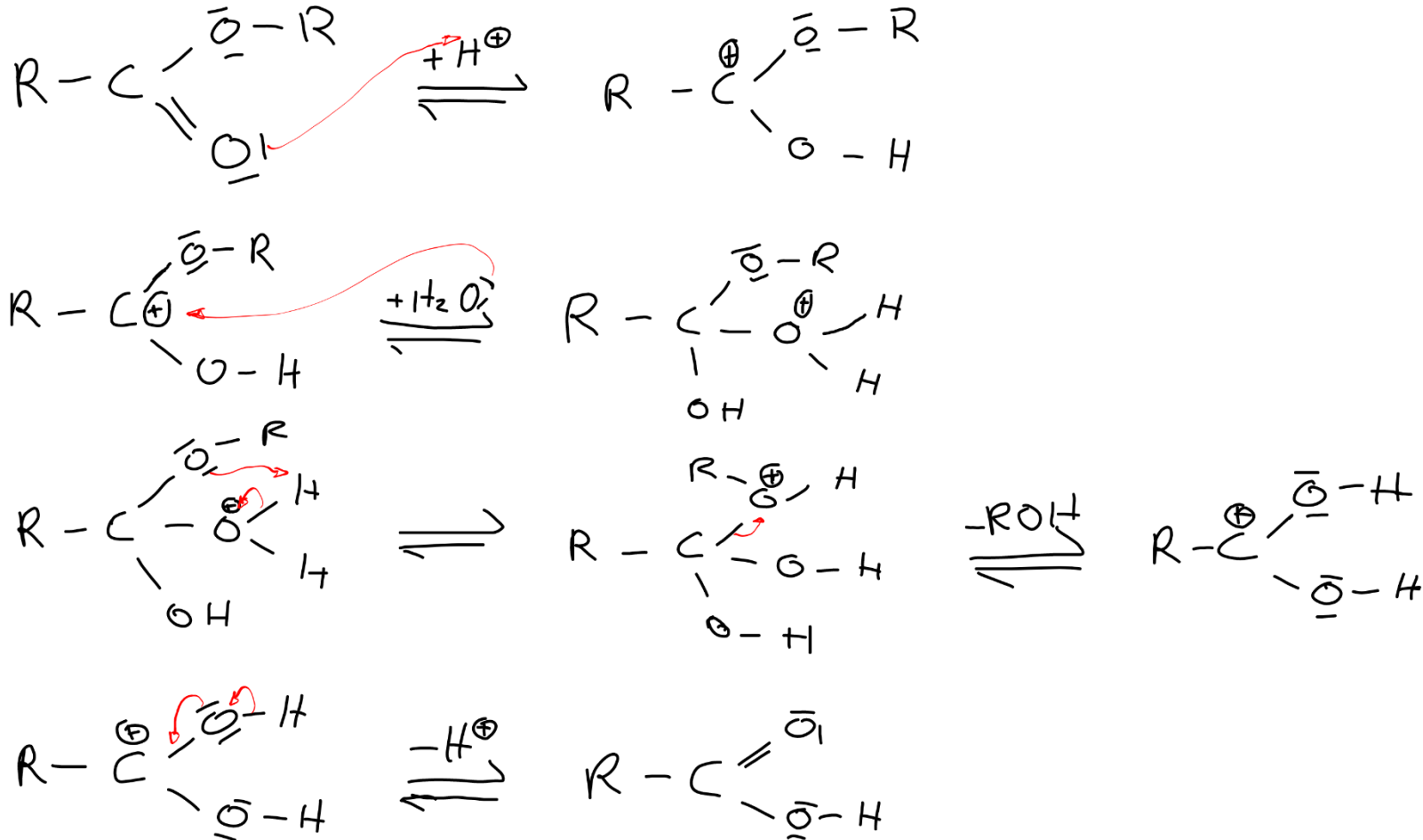


Stabilisierung



## 9. Von der Carbonsäure zum Ester

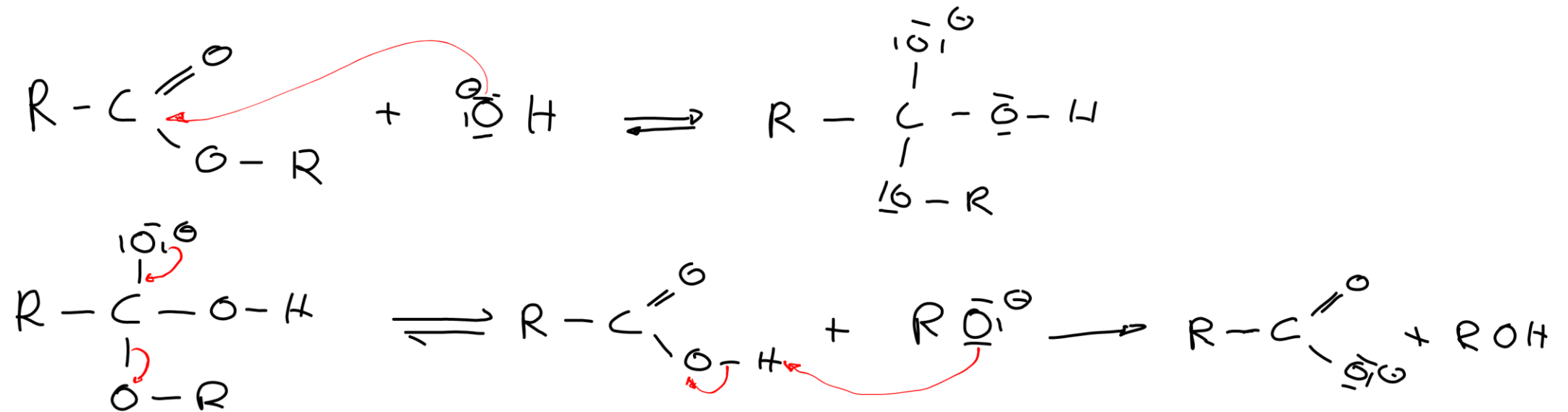
Esterspaltung:





## 9. Von der Carbonsäure zum Ester

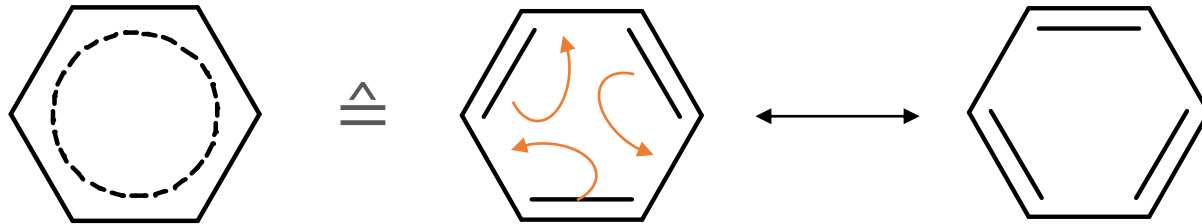
Verseifung:





## 10. Aromaten ( $S_{EAr}$ )

- Delokalisierte  $\pi$ -Elektronen



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



# 10. Aromaten ( $S_{\text{EAr}}$ )

## Abiturprüfung 2019

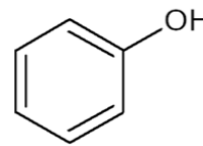
### Chemie, Leistungskurs

#### Aufgabenstellung:

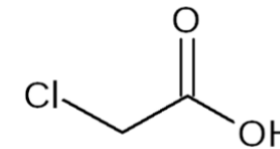
##### Von der Chlorgewinnung zum Herbizid

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)

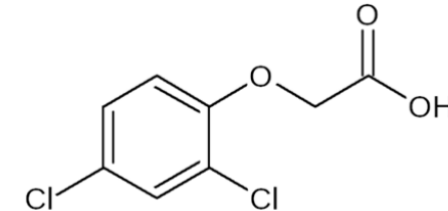
#### Strukturformeln:



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 ( $\text{FeCl}_3$ ) – genutzt.

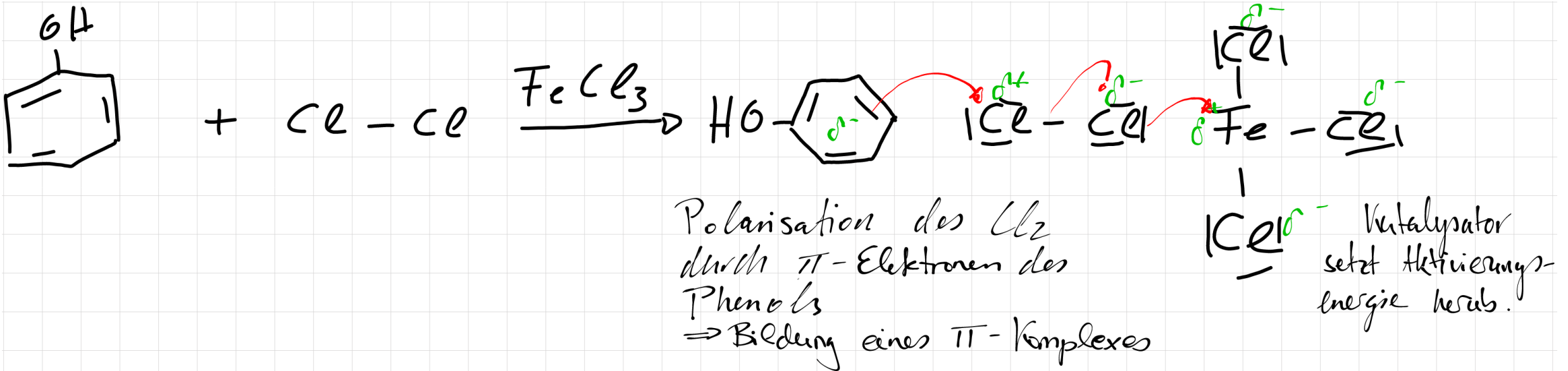
Bei zweifacher Chlorierung des Phenols entsteht hauptsächlich 2,4-Dichlorphenol. Aus diesem kann durch Reaktion mit Monochloressigsäure in Gegenwart von Natriumhydroxid das Herbizid 2,4-D synthetisiert werden.

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



## 10. Aromaten ( $S_EAr$ )

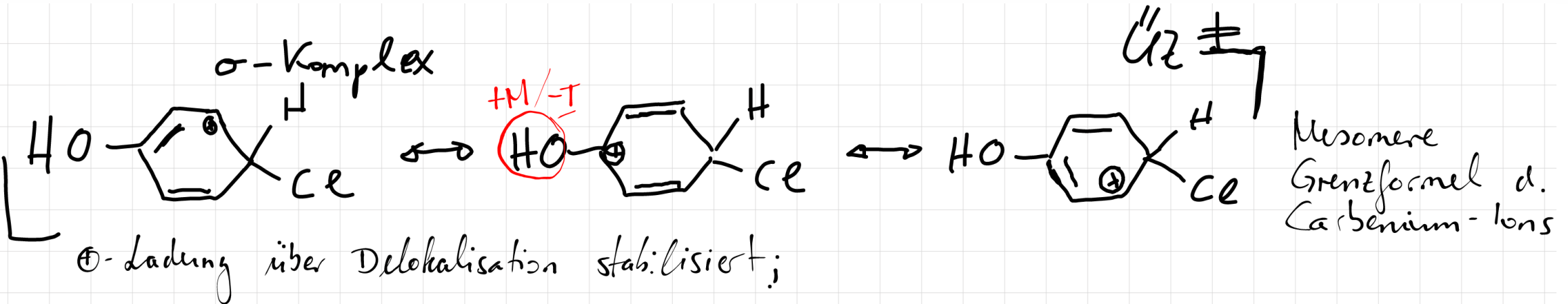
### Aufgabe 3:







## 10. Aromaten ( $S_EAr$ )



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

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

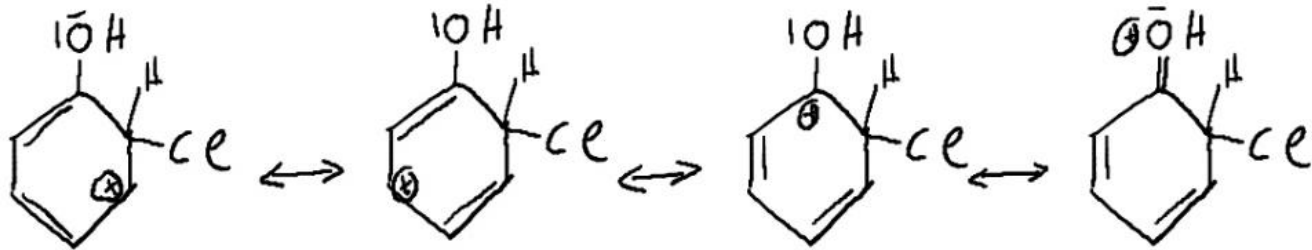
( $\oplus$  Ladungen an elektronenziehenden Substituenten verboten!)

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

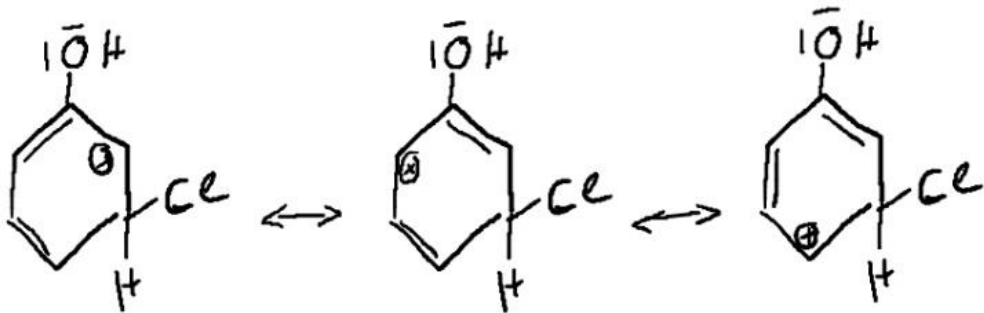
$\Rightarrow$  durch sterische Effekte HP - para.



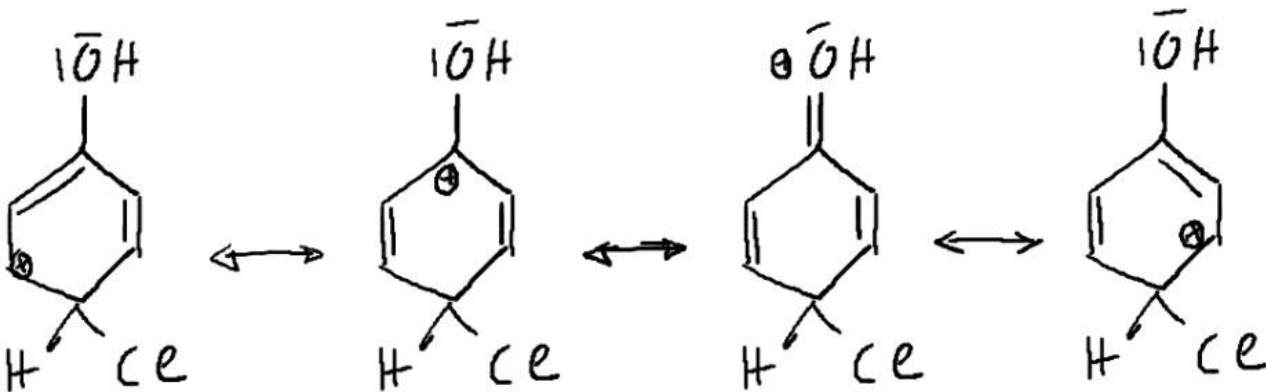
## 10. Aromaten ( $S_{\text{E}}\text{Ar}$ )



ortho



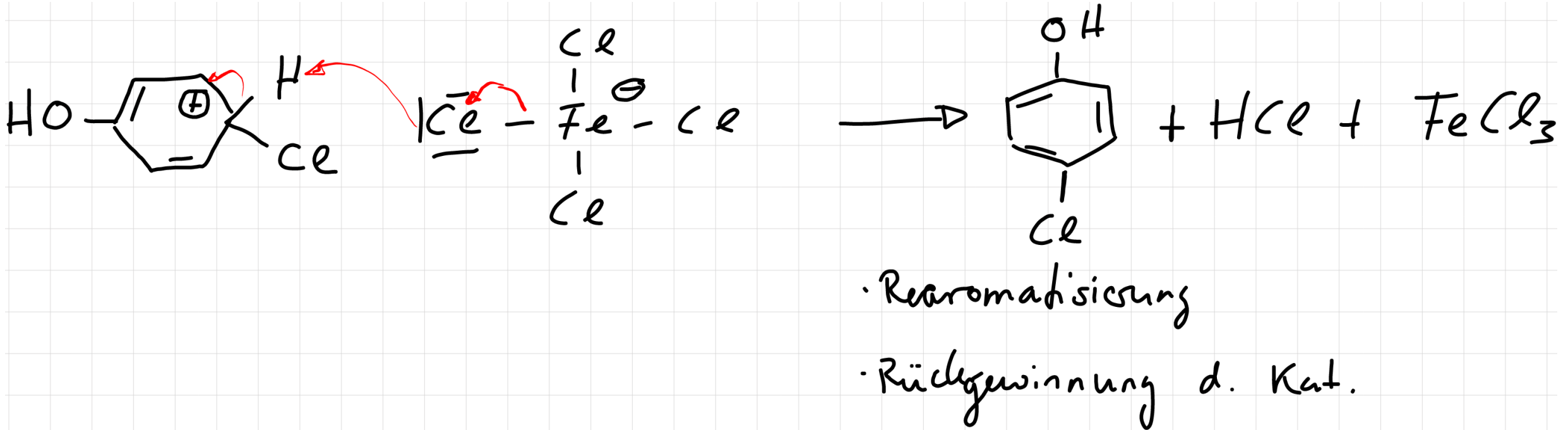
meta



para



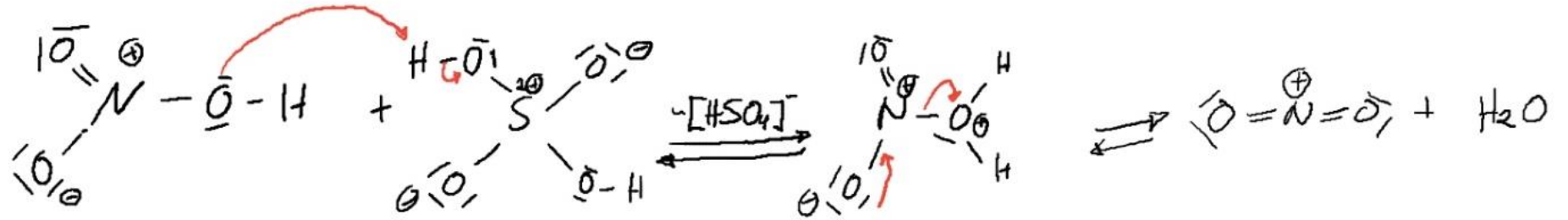
## 10. Aromaten ( $S_EAr$ )





## 10. Aromaten ( $S_E\text{Ar}$ )

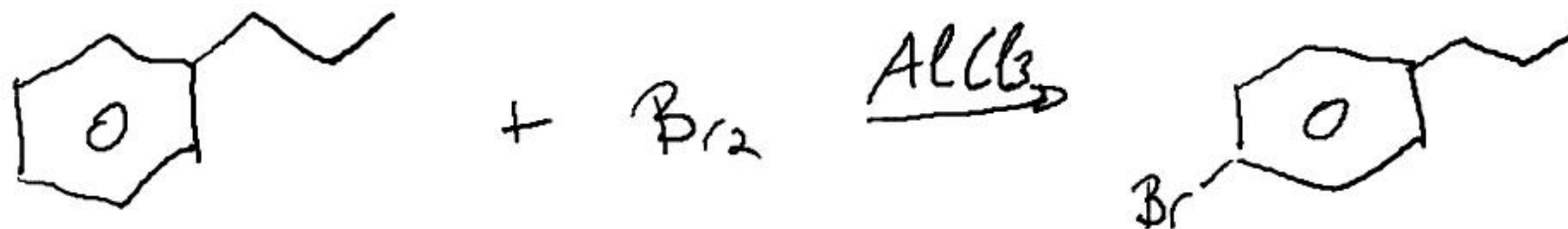
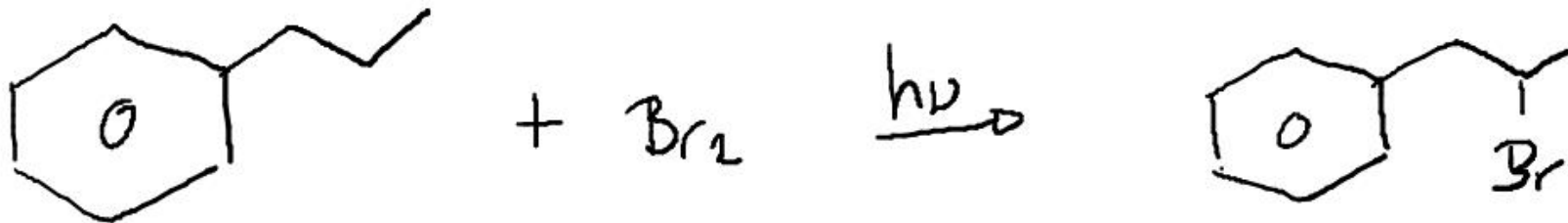
Nitrierung:





## 10. Aromaten ( $S_EAr$ )

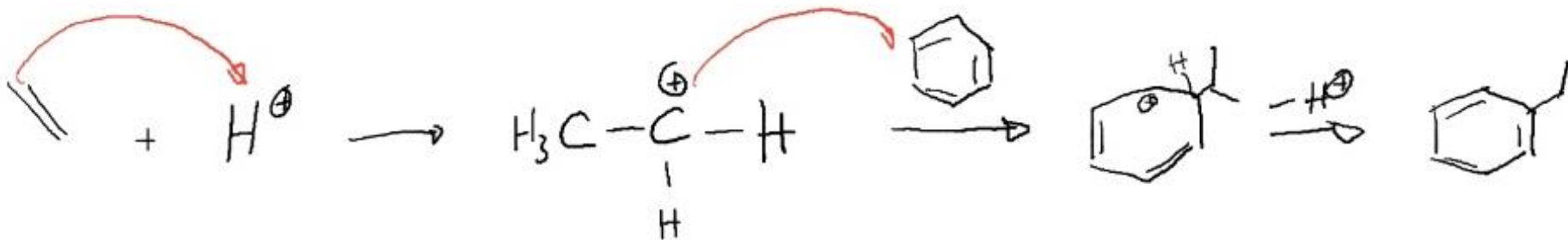
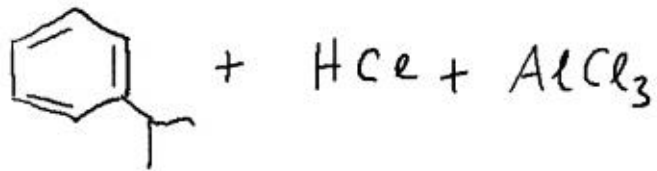
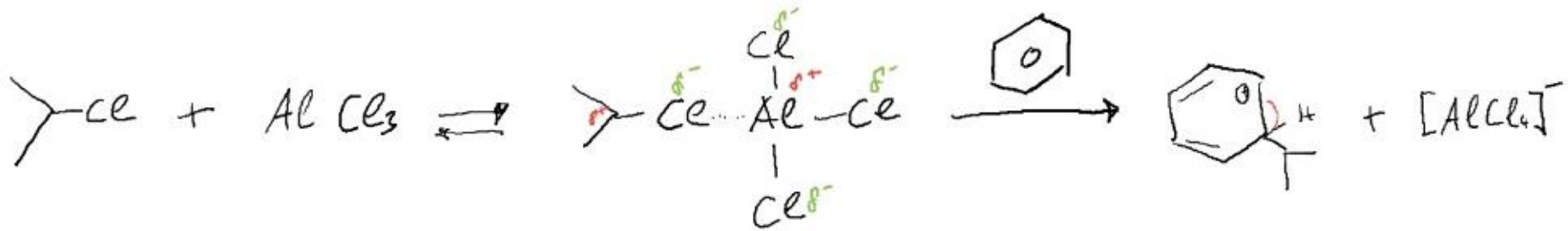
Bei 2. Substituierungen: SSS-Regel: Sonne, Siedehitze  $\rightarrow$  Seitenkette  
KKK-Regel: Kälte, Katalysator  $\rightarrow$  Kern





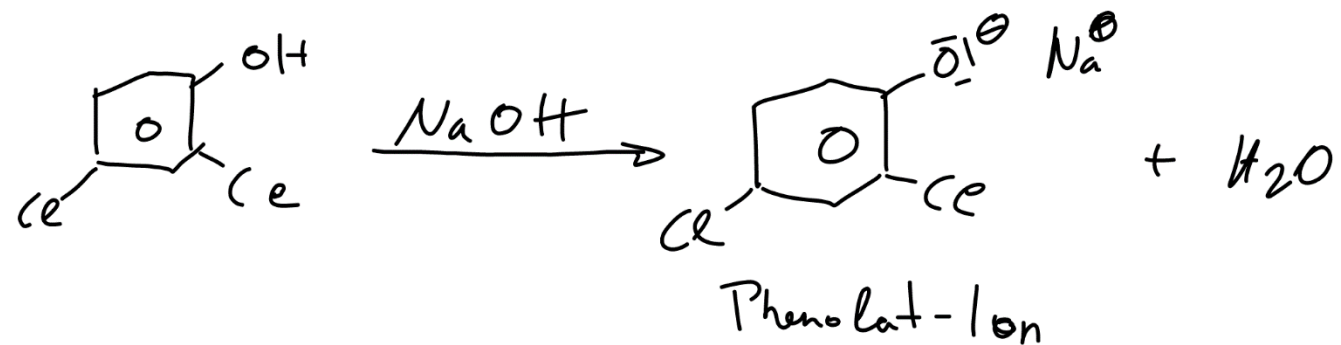
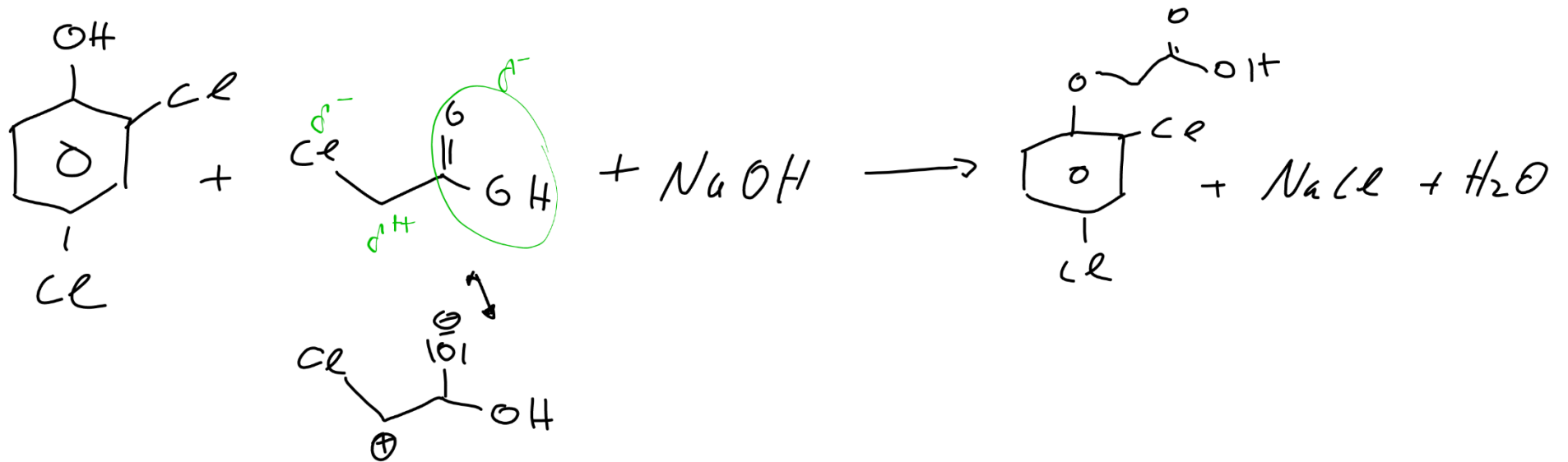
## 10. Aromaten ( $S_EAr$ )

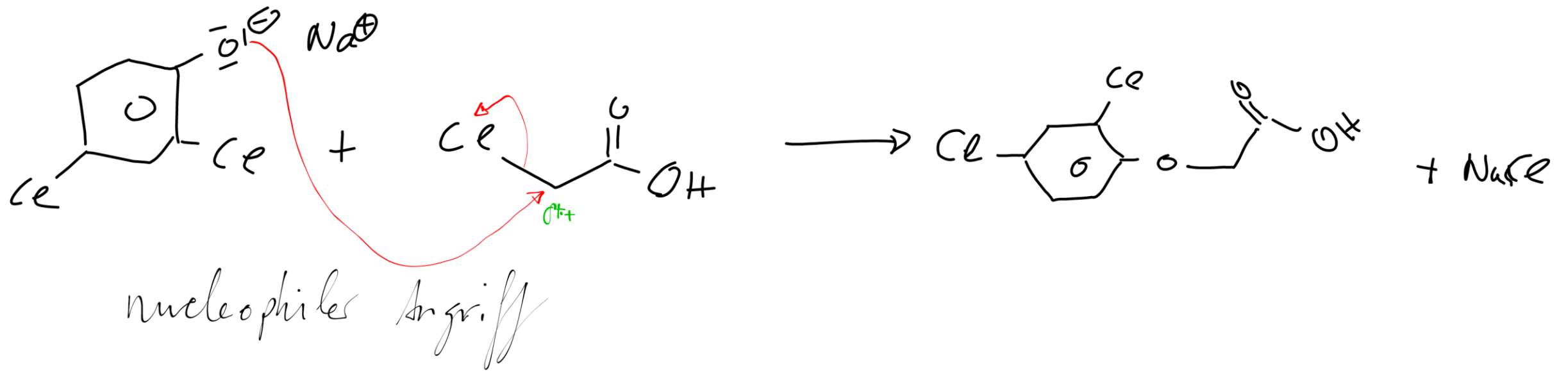
### Friedel-Crafts-Alkylierung





## Aufgabe 4:









- Pflanzen können gentechnisch so verändert werden, dass sie gegenüber dem Herbizid resistent sind. Dadurch wirkt 2,4-D spezifisch gegen Unkräuter.
- Von 2,4-D gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.
- Aufnahmewege sind sowohl die Haut als auch die Atemwege.
- Unkrautvernichtungsmittel mit 2,4-D können krebserregende Stoffe enthalten.
- 2,4-D ist gewässergefährdend.
- 2,4-D ist sehr schwer löslich in Wasser. Das Waschen der Lebensmittel vor dem Verzehr reicht vielleicht nicht aus, um 2,4-D zu entfernen



Fragen ?

---

Viel Erfolg  
&  
Danke fürs Zuhören