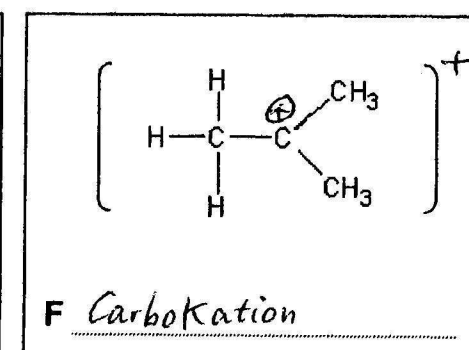
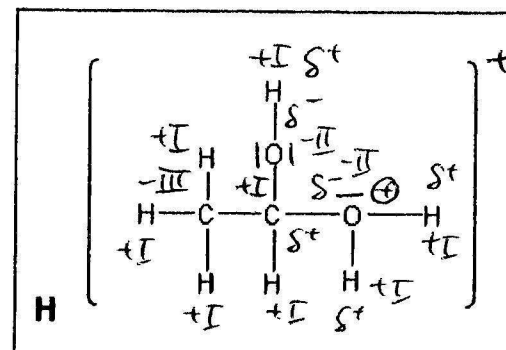
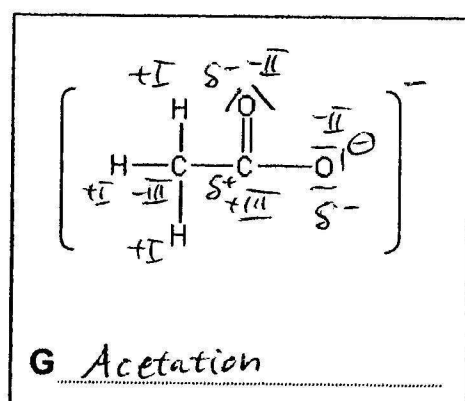
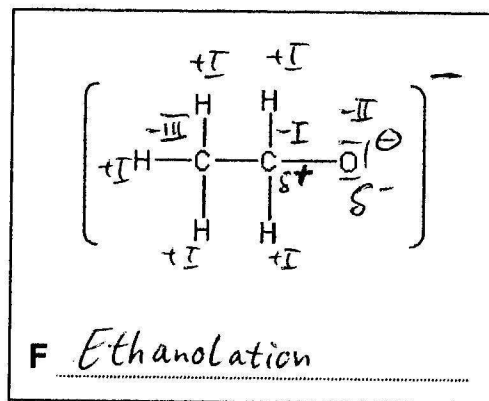
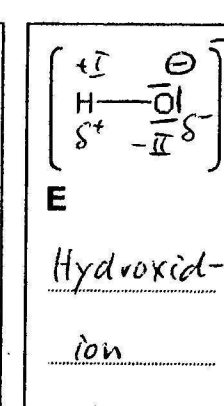
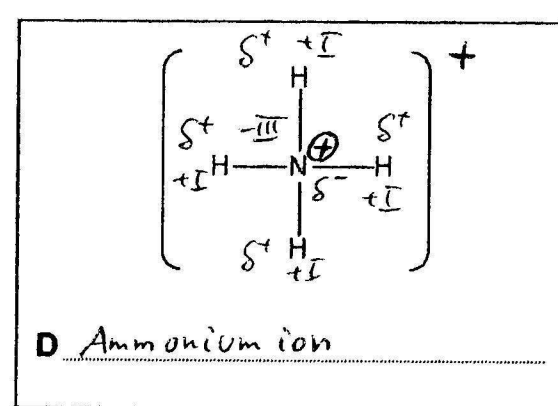
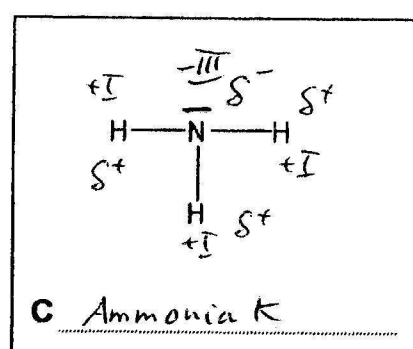
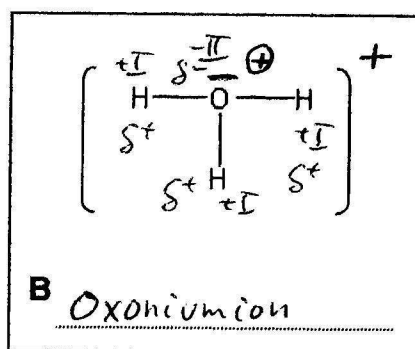
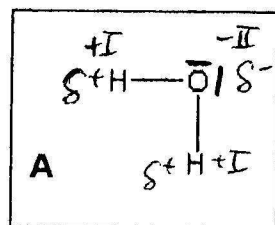


Begriff	Ladung	Teilladung	Oxidationszahl (OZ)	Formale Ladung
Bestimmung aus der Strukturformel	- Summe aller Oxidationszahlen - Summe aller formalen Ladungen - bei Salzen aus den Indices	- nur bei polaren Atombindungen - je nach Elektronegativität	- Hauptgruppennummer minus Valenzelektronenzahl nach a) heterolytischer Bindungsspaltung bei ungleichen Elementen gemäß der EN oder b) homolytischer Bindungsspaltung bei gleichen Elementen	- Hauptgruppennummer minus Valenzelektronenzahl nach homolytischer Bindungsspaltung (auch bei polaren Atombindungen!)
Symbol	+ , 2+ , 3+ , ... - , 2- , 3- , ...	δ^+ , δ^-	+I, +II, +III, ... -I, -II, -III, ...	(-) (2-) (+) (2+)

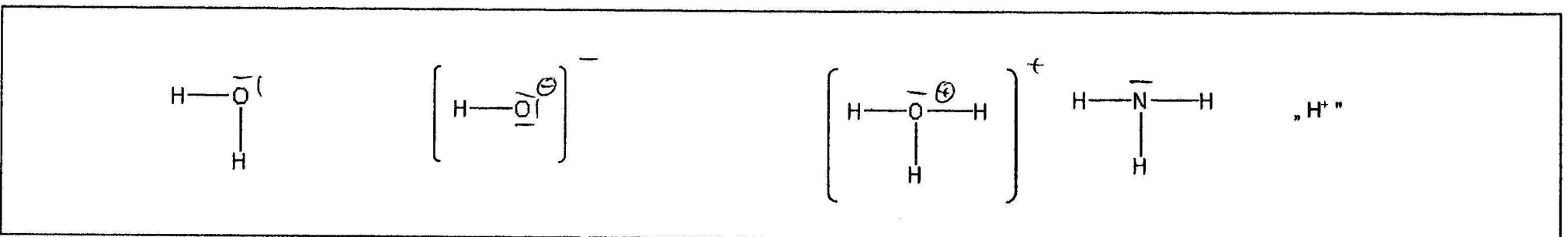
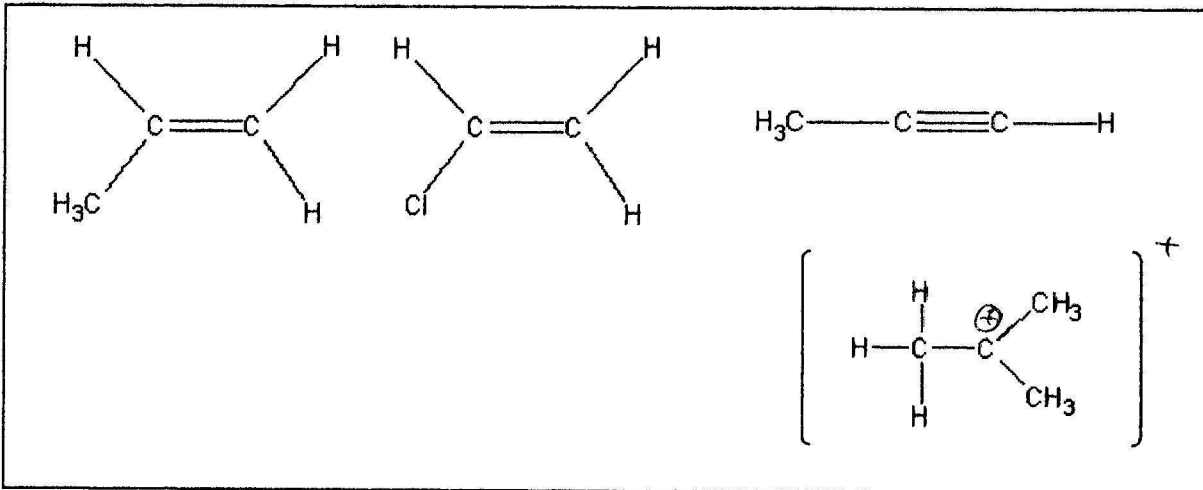
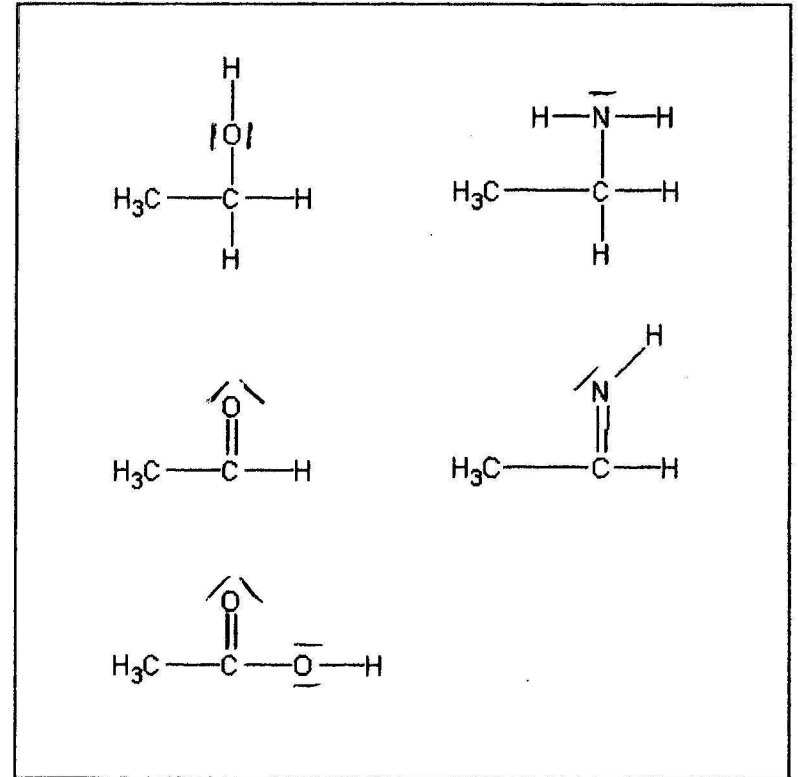
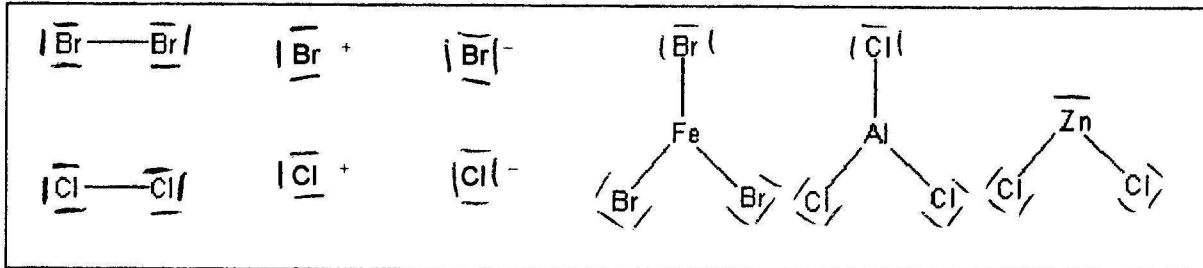
Ergänze die fehlenden freien Elektronenpaare und gib für alle Moleküle mit Rot bzw. Blau die Ladung und die Teilladungen an. Ordne allen Atomen die Oxidationszahl (Orange) und die Formale Ladung (Grün) zu. Die Ladung und die Formale Ladung „Null“ werden nicht angegeben, im Gegensatz zur Oxidationszahl „Null“. Benenne alle Moleküle, die mit einem Beschriftungsstrich versehen sind.



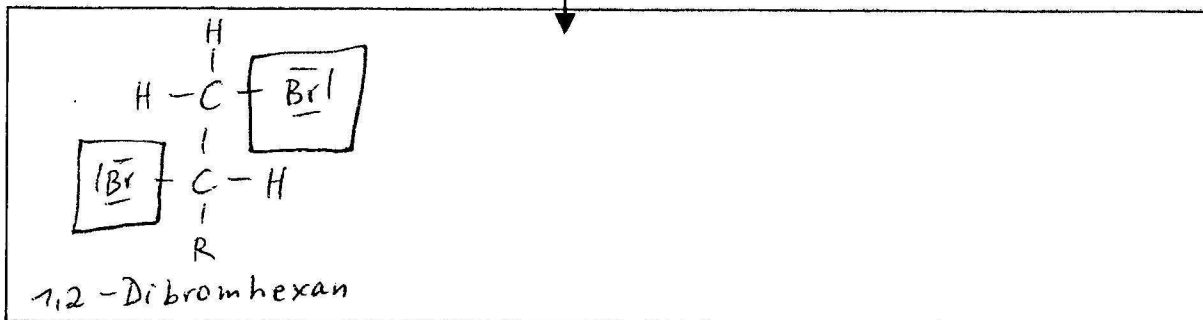
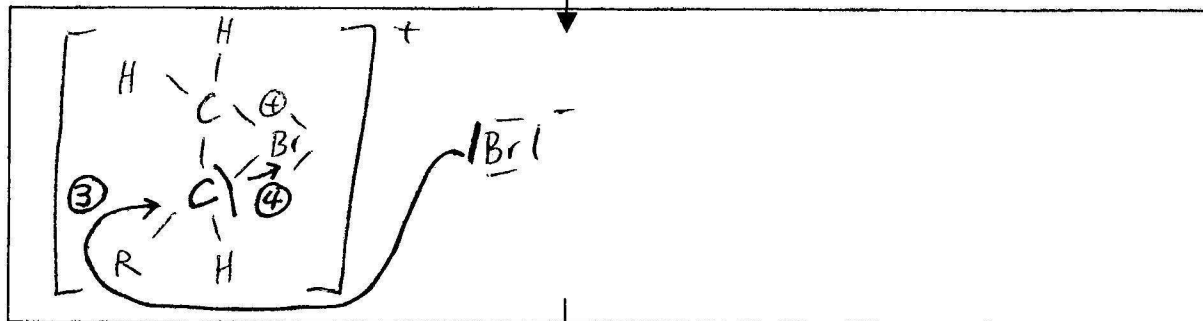
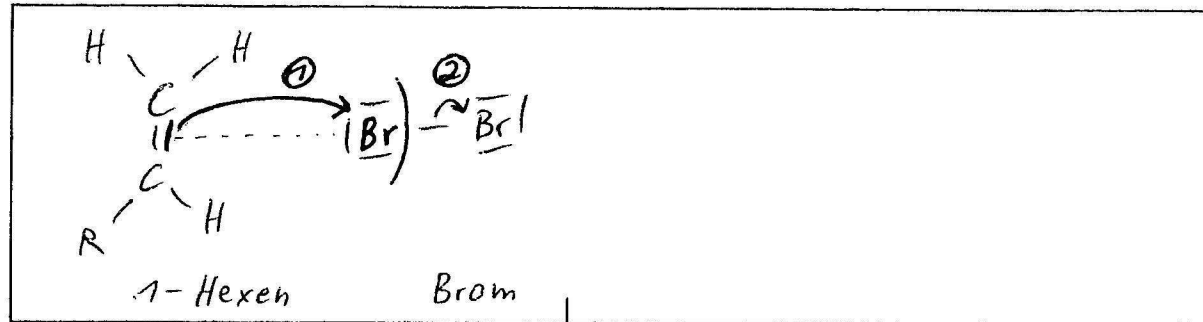
Ein Nucleophil ist ein „kernliebendes“ Teilchen mit einem Elektronenüberschuss. Man erkennt diesen an einer negativen Ladung und einer negativen Teilladung. Alle Nucleophile besitzen ein freies Elektronenpaar. Ein Elektrophil ist ein „elektronenliebendes“ Teilchen mit einem Elektronenmangel. Man erkennt diesen an einer positiven Ladung oder einer positiven Teilladung. Auch ein Elektronensextett statt des üblichen Elektronenoktetts ist ein solcher Hinweis.

Ergänze die fehlenden freien Elektronenpaare und gib für alle Moleküle die Ladung und die Formalen Ladungen an.

Kennzeichne bei jedem Molekül nucleophile freie Elektronenpaare mit blau und positiv polarisierte elektrophile Atome mit Rot.



3.1 Reaktion von 1-Hexen mit Brom

 π -Komplex

① nucleophiler Angriff des

 π -Elektronenpaars

am positiv polarisierten Bromatom

② heterolytische Bindungsspaltung
der $(\text{Br}-\text{Br})-\sigma$ -Bindung.

Cyclisches Bromoniumion

③ Rückseitenangriff
des freien Elektronenpaares des
Bromidions

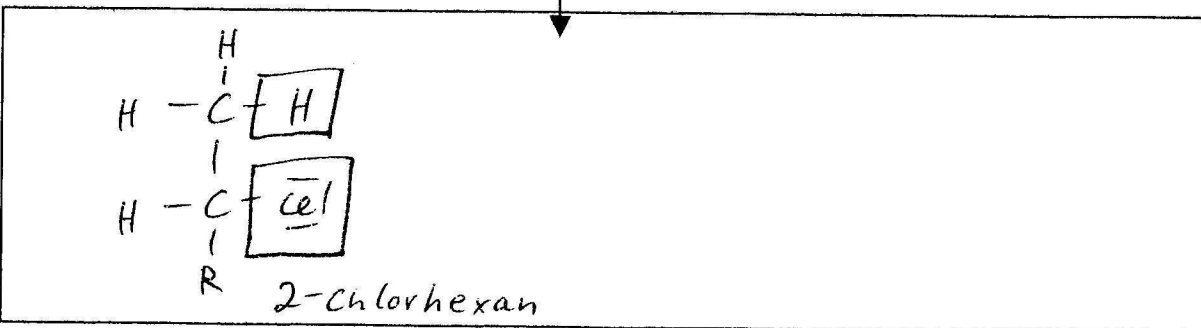
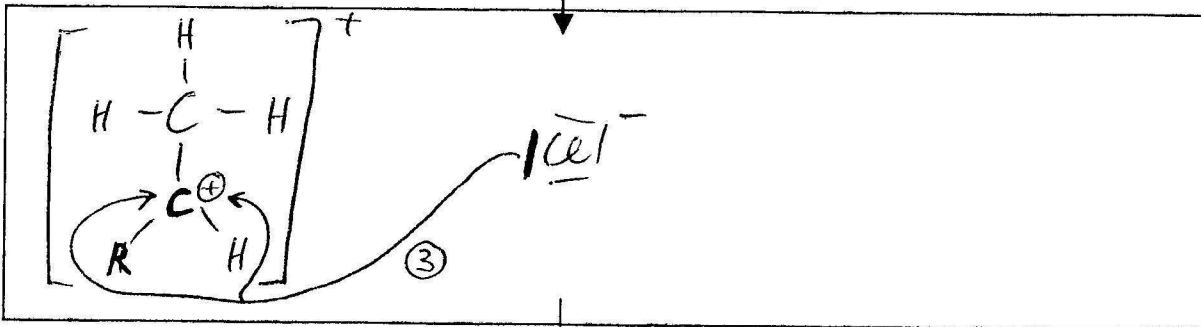
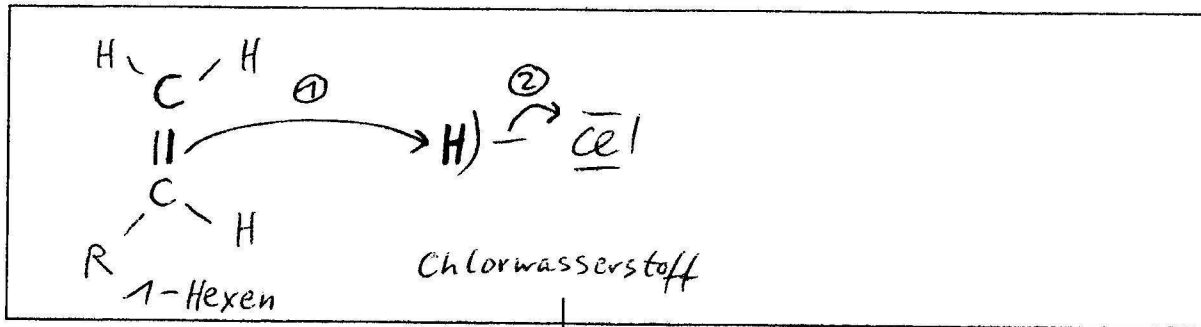
am positiv polarisierten C-Atom

④ heterolytische Bindungsspaltung
der $(\text{C}-\text{Br})-\sigma$ -BindungR = Butylrest: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ④ mit Orange dar. Erstelle die Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere im Endstoff die Bromatome mit einem grünen Kasten.

Da das π -Elektronenpaar des Alkens an einem Elektrophil angreift, und das Brommolekül an die Doppelbindung addiert wird, nennt man den Mechanismus auch Elektrophile Addition

3.2 Reaktion von 1-Hexen mit Chlorwasserstoff

 **π -Komplex**

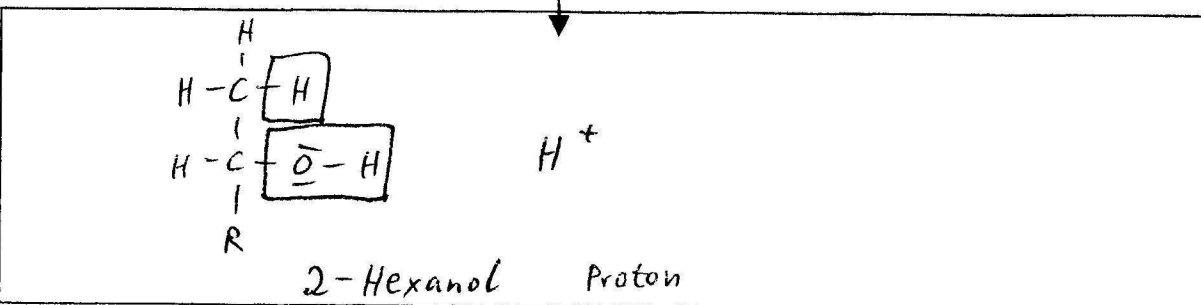
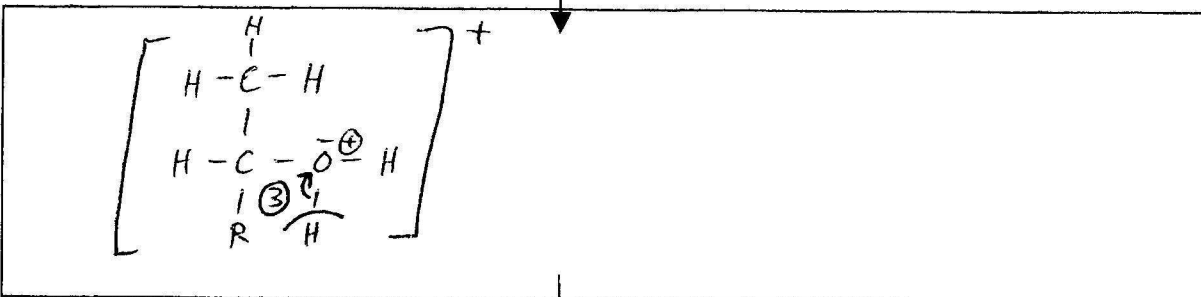
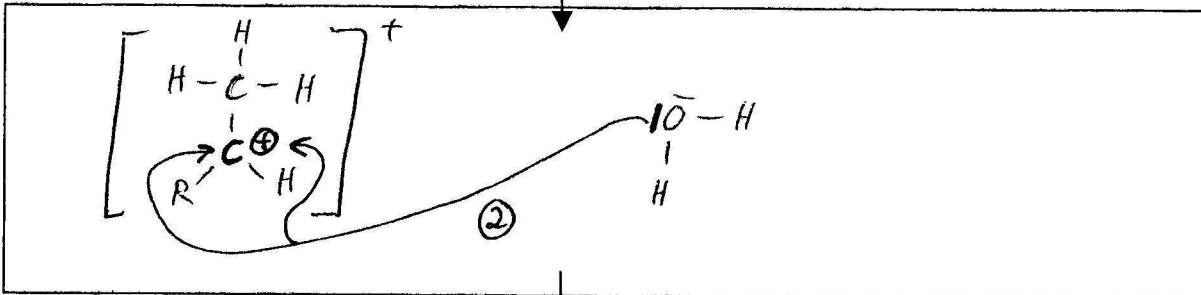
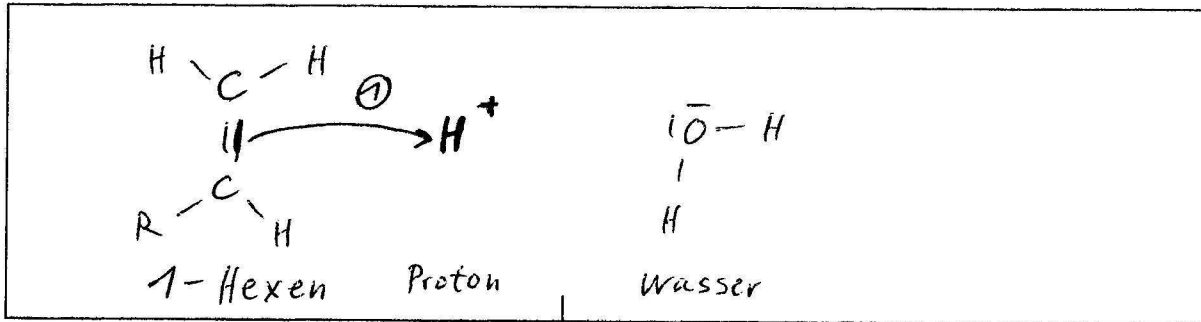
① nucleophiler Angriff des

 π -Elektronenpaarsam positiv polarisierten Wasserstoffatom② heterolytische Bindungsspaltung
der (H-Cl)- σ -Bindung.**Carbeniumion**③ Vorder- oder Rückseitenangriff
des freien Elektronenpaars des
Chloridionsam planaren C-Atom mitElektronensextettR = Butylrest: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

Benenne die Ausgangsstoffe. Der Endstoff ist 2-Chlorhexan*. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ③ mit Orange dar. Erstelle die Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere im Endstoff das Wasserstoffatom und das Chloratom aus dem Chlorwasserstoffmolekül mit einem grünen Kasten.

(*1-Chlorhexan entsteht nicht, da das primäre Carbeniumion instabil ist.)

3.3 Reaktion von 1-Hexen mit Wasser (säurekatalysiert)

 **π -Komplex**

① nucleophiler Angriff des

 π -Elektronenpaars

am Proton

(in nichtwässrigen Lösungsmitteln H^+ statt H_3O^+ möglich)**Carbeniumion**

② Vorder- oder Rückseitenangriff

des freien Elektronenpaars des

Wassermoleküls

am planaren C-Atom mit

Elektronen sextett

③ Regeneration des Katalysators

R = Butylrest: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

Benenne die Ausgangsstoffe. Der Endstoff ist 2-Hexanol*. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ③ mit Orange dar. Erstelle die Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere im Endstoff das Wasserstoffatom und die Hydroxygruppe aus dem Wassermolekül mit einem grünen Kasten. (*1-Hexanol entsteht nicht, da das primäre Carbeniumion instabil ist.)

3.4 Mesomerie

Der Begriff Mesomerie leitet sich ab von mesos (griech.) = mitten und meros (griech.) = Teilchen, er bedeutet also „mittleres Teilchen“. Mesomerie tritt dann auf, wenn π -Elektronenpaare oder freie Elektronenpaare über mehrere Atome verteilt, d.h. delokalisiert sind. Dieser Zustand ist energieärmer als der gewöhnliche, lokalisierte. Die tatsächliche Elektronenverteilung kann für delokalisierte Elektronen nicht durch eine Strukturformel korrekt wiedergegeben werden, sondern nur durch nichtexistente Grenzstrukturen. Das tatsächliche Teilchen „schwingt“ nicht etwa zwischen diesen Grenzstrukturen hin und her, sondern es liegt dauerhaft dazwischen.

Erster Regelsatz zur Erstellung von Grenzstrukturen:

- (1) Freie Elektronenpaare oder π -Elektronenpaare werden immer um eine Position verschoben und werden dabei zu freien Elektronenpaaren oder π -Elektronenpaaren. Im Gegensatz dazu werden σ -Elektronenpaare nicht verschoben.
- (2) Die Gesamtzahl aller Valenzelektronen im Molekül bleibt dabei gleich.
- (3) Die Oktettregel ist für alle Elemente der 2. Periode streng zu beachten.
- (4) Bei Ladungstrennung (negative und positive Formale Ladungen im gleiche Molekül) bleibt die Gesamtladung erhalten.

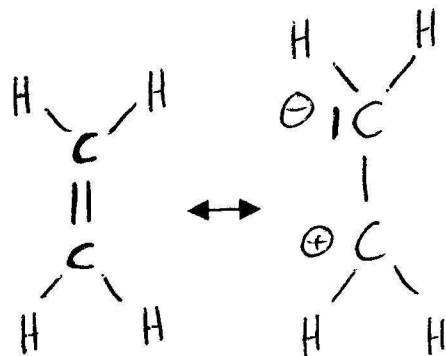
Zweiter Regelsatz zur Bedeutung der jeweiligen Grenzstruktur:

- (5) Eine möglichst große Anzahl von Atombindungen wird angestrebt.
- (6) Möglichst wenige Formale Ladungen mit möglichst geringem Betrag werden angestrebt.
- (7) Zwei gleichnamige Formale Ladungen kommen niemals direkt benachbart vor.
- (8) Formale Ladungen sind dann günstig, wenn sie mit den Teilladungen übereinstimmen.

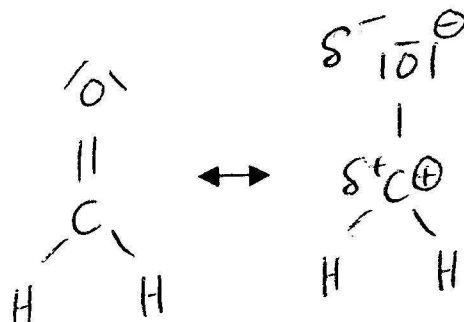
Dritter Regelsatz zur Abschätzung der Mesomeriestabilisierungsenergie:

- (9) Je mehr Grenzstrukturen möglich sind, und je günstiger diese sind, desto größer ist die Mesomeriestabilisierungsenergie.

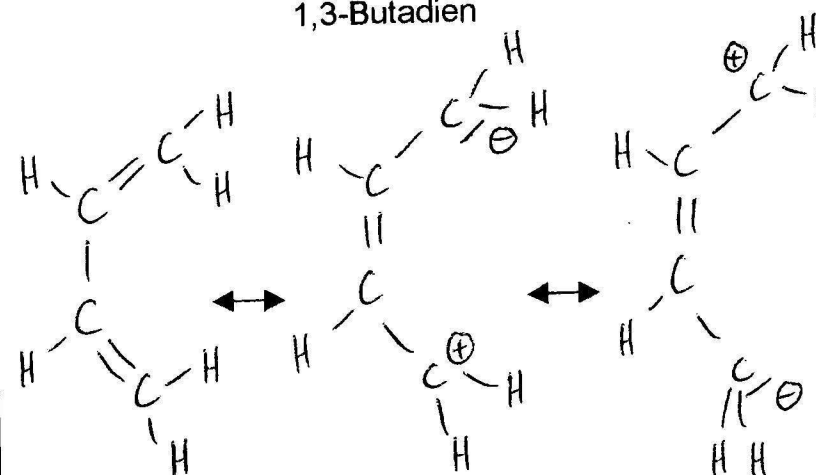
Ethen



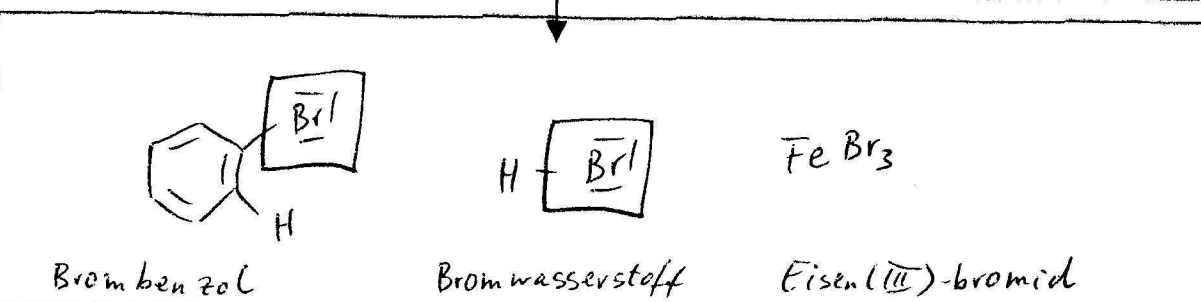
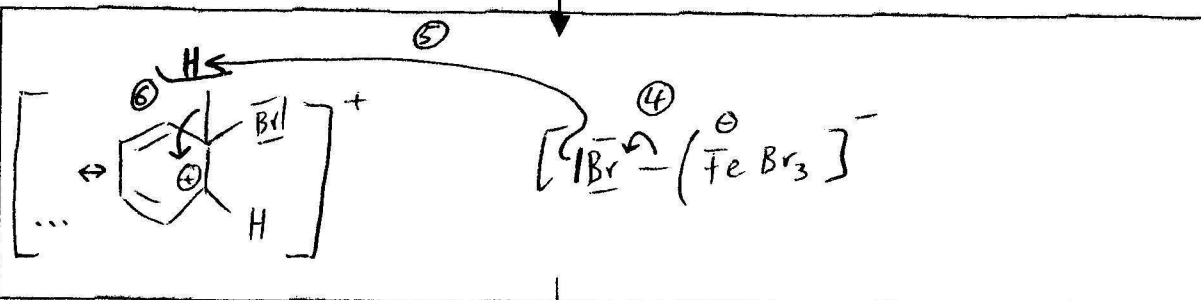
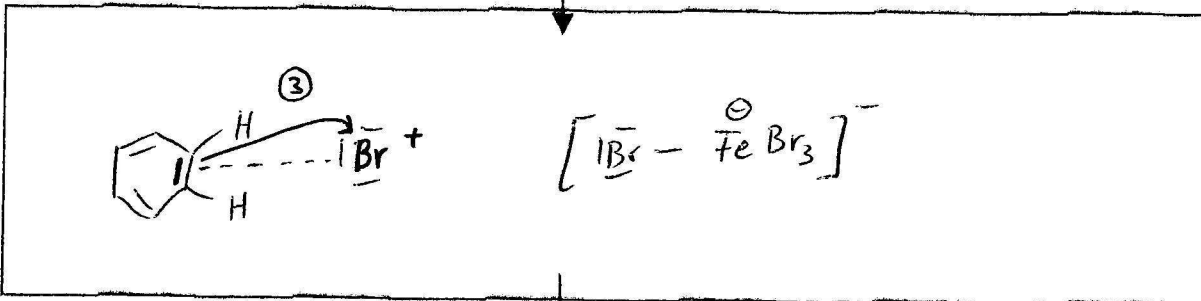
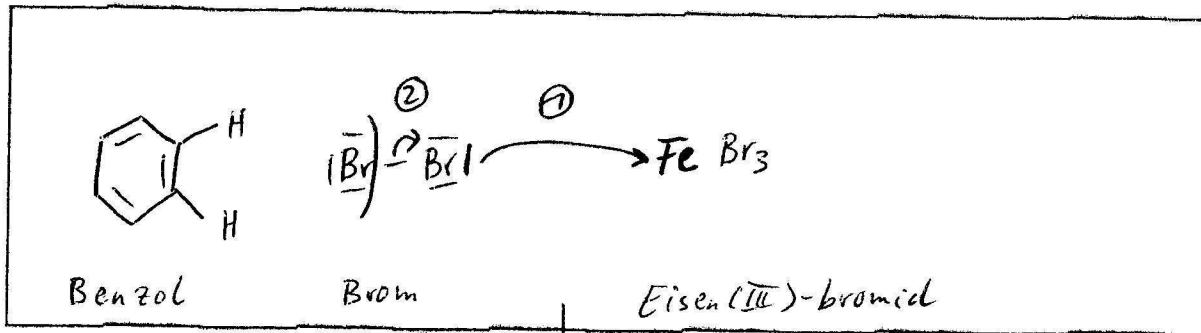
Methanal



1,3-Butadien



3.5 Reaktion von Brom mit Benzol (katalysiert mit Eisen(III)bromid)



Aktivierung des Elektrophils

- ① nucleophiler Angriff des freien EP des negativ polarisierten Bromatoms am positiv polarisierten Eisenatom
- ② heterolytische Bindungsspaltung der (Br-Br)-σ-Bindung.

π-Komplex

- ③ nucleophiler Angriff des delokalisierten π-Elektronensystems am Bromkation

σ-Komplex (→ mesomeriestabilisiert)

- ④ heterolytische Bindungsspaltung der (Fe-Br)-σ-Bindung (= Regeneration des Katalysators)

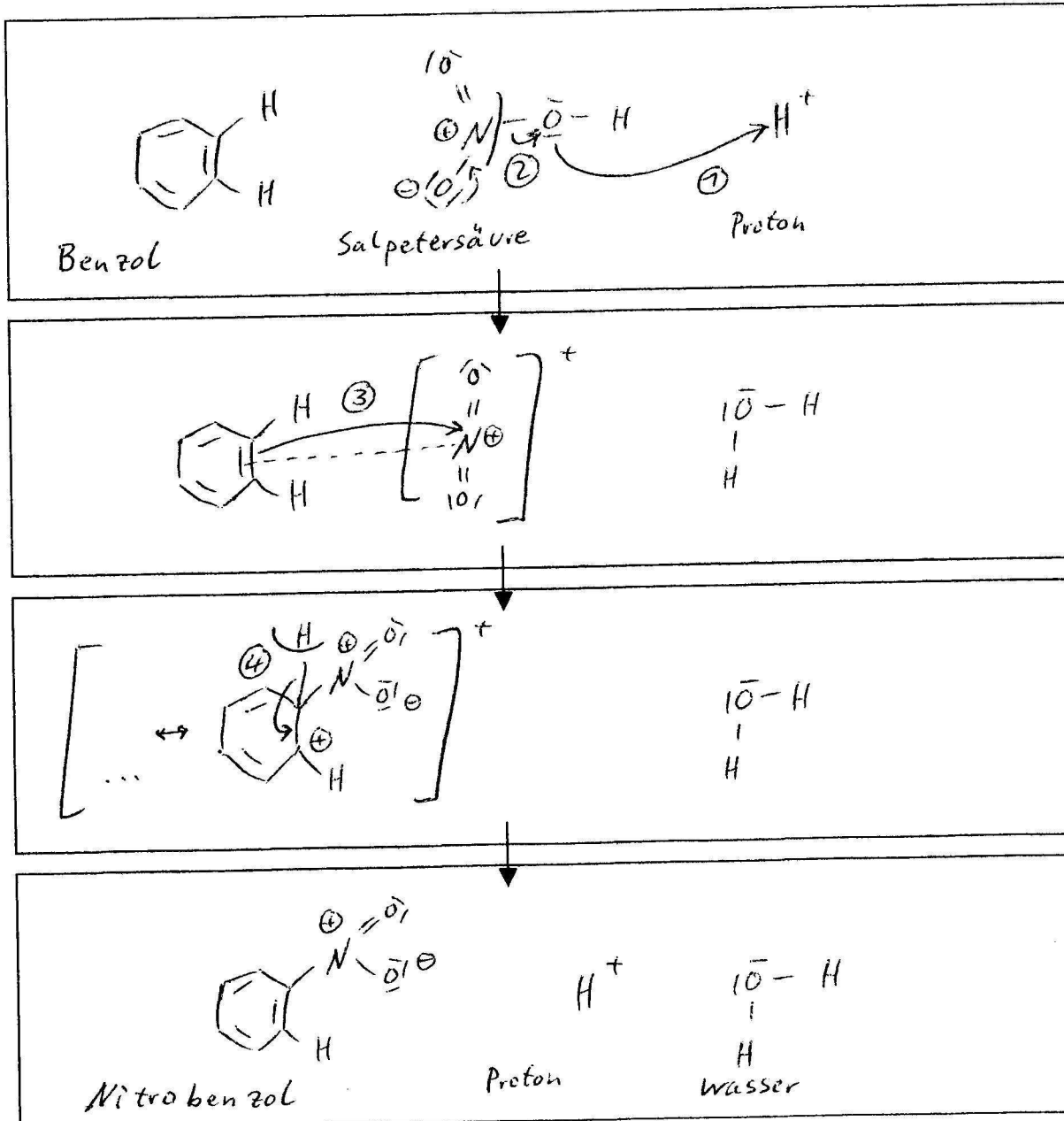
- ⑤ nucleophiler Angriff des freien EP des Bromidions am positiv polarisierten Wasserstoffatom

- ⑥ heterolytische Bindungsspaltung der (C-H)-σ-Bindung

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ⑥ mit Orange dar. Erstelle eine mögliche Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere bei den Endstoffen die Bromatome aus dem Brommolekül mit einem grünen Kasten.

Es handelt sich hier um eine Elektrophile Substitution

3.6 Reaktion von Brom mit Nitroniumion (säurekatalysiert)



Aktivierung des Elektrophils

① nucleophiler Angriff des freien EP
des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
am Proton

② heterolytische Bindungsspaltung der
(N-O) - σ - Bindung. (Wasserabspaltung!)

π-Komplex

③ nucleophiler Angriff des delokalisierten
π - Elektronensystems
am Nitroniumion

σ-Komplex (→ mesomeriestabilisiert)

④ heterolytische Bindungsspaltung der
(C-H) - σ - Bindung

(= Regeneration des Katalysators)

(= Rearomatisierung)

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ④ mit Orange dar. Erstelle eine mögliche Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere bei den Endstoffen die Nitrogruppe aus dem Salpetersäuremolekül mit einem grünen Kasten.

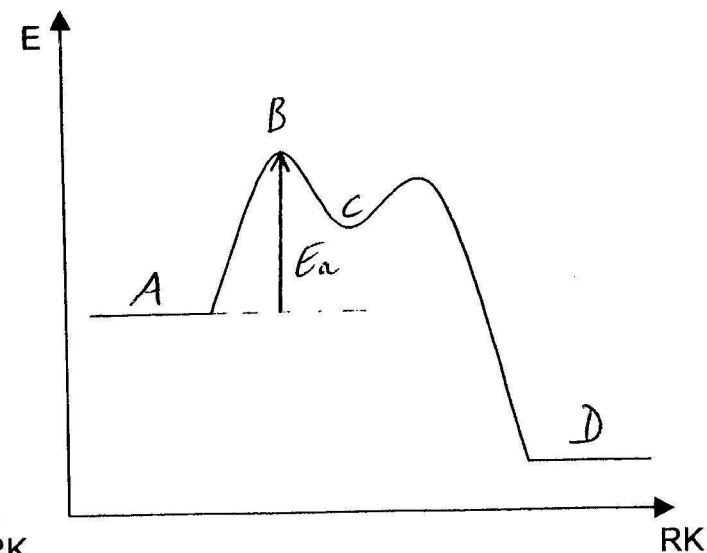
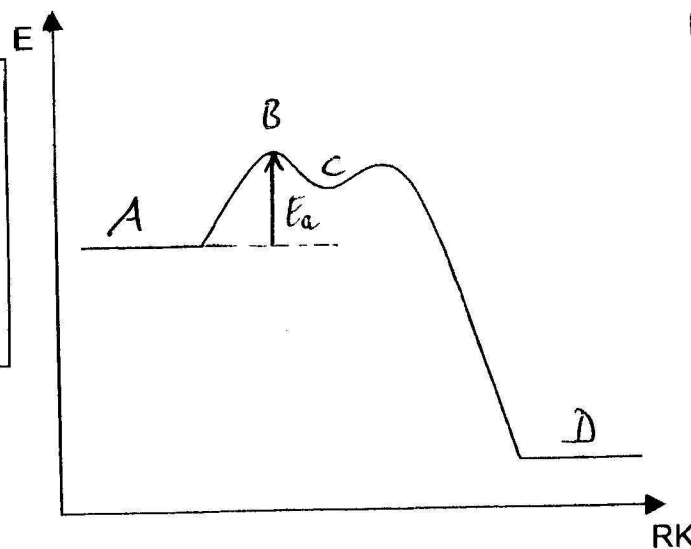
Es handelt sich hier um eine Elektrophile Substitution

3.7 Vergleich von Elektrophiler Addition und Elektrophiler Substitution

	Elektrophile Addition	Elektrophile Substitution
...ist typisch für die Stoffklasse der	Alkene	Aromaten
A ...benötigt eine Aktivierung des Elektrophils? - wenn ja, durch welchen Katalysator?	nein	ja, Eisen(III)-bromid oder Proton
...durchläuft einen π -Komplex?	ja	ja
B ...durchläuft besondere σ -Komplexe?	cyclische Bromoniumionen oder Carbeniumionen	mesomeriestabilisierte Carbeniumionen
C ...durchläuft einen Eliminierungsschritt, bei dem eine Regeneration des Katalysators und eine Rearomatisierung stattfinden?	nein	ja
...Endstoffe der Reaktion mit Brom?	Dibromalkan	Brombenzol + Bromwasserstoff
D		

Ordne in den Energiediagrammen dem Kurvenverlauf die Buchstaben **A** bis **D** zu. Gib an, welchen Einfluss der Katalysator auf den Kurvenverlauf hat! Begründe, ob es sich bei den Katalysatoren um elektrophile oder nucleophile Teilchen handeln muss!

Elektrophile, da das Elektrophil aktiviert wird, um die Aktivierungsenergie im ersten Schritt zu senken.



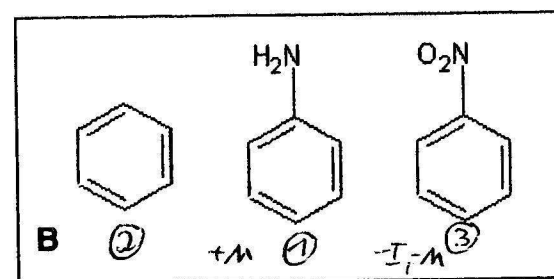
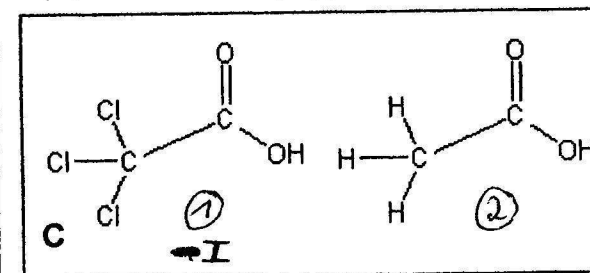
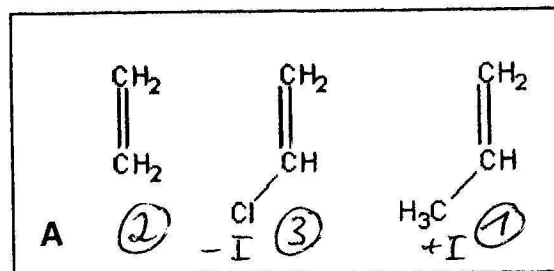
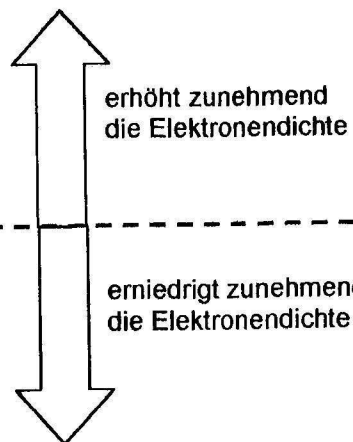
Die π -Elektronen der Alkene und der Aromaten greifen bei Elektrophilen Reaktionen (Kapitel 3) als Nucleophil an. Das Carbonyl-C-Atom der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren wird bei Nucleophilen Reaktionen (Kapitel 5) als Elektrophil angegriffen. Durch verschiedene Substituenten in der Nachbarschaft dieser funktionellen Gruppen kann die Elektronendichte verändert werden.

Funktionelle Gruppe der Stoffklasse wirkt als	Nucleophil	Elektrophil
Beispiel	Alken, Aromat	Aldehyd, Keton, Carbonsäure
Angreifendes Teilchen wirkt als	Elektrophil	Nucleophil
Beispiel	Bromkation	Hydroxidion
Ein direkt benachbarter Substituent der die Elektronendichte erhöht , wirkt	<i>aktivierend</i>	<i>deaktivierend</i>
Ein direkt benachbarter Substituent der die Elektronendichte erniedrigt , wirkt	<i>deaktivierend</i>	<i>aktivierend</i>

Induktive Effekte (Buchstabe I) wirken entlang von σ -Bindungen und wirken sich nur auf direkt benachbarte Atome aus.

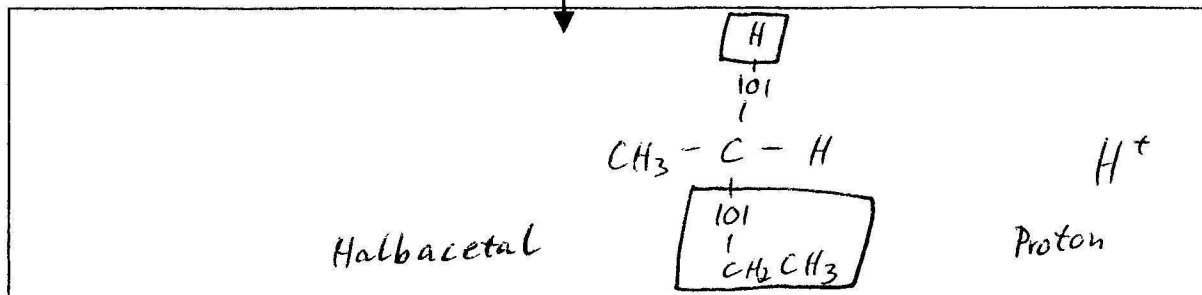
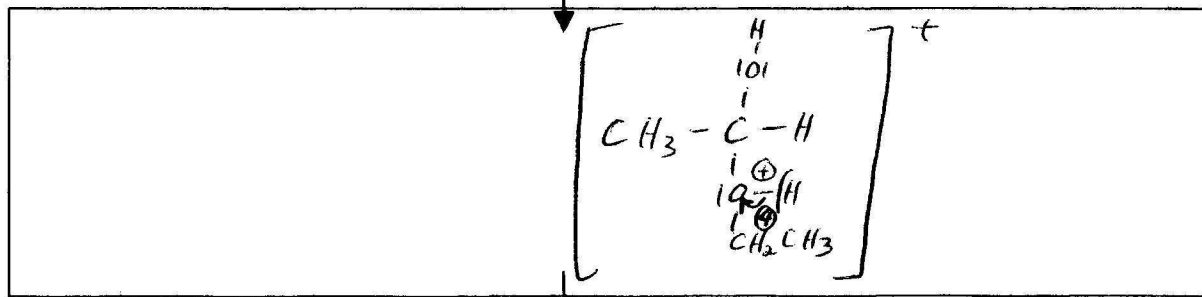
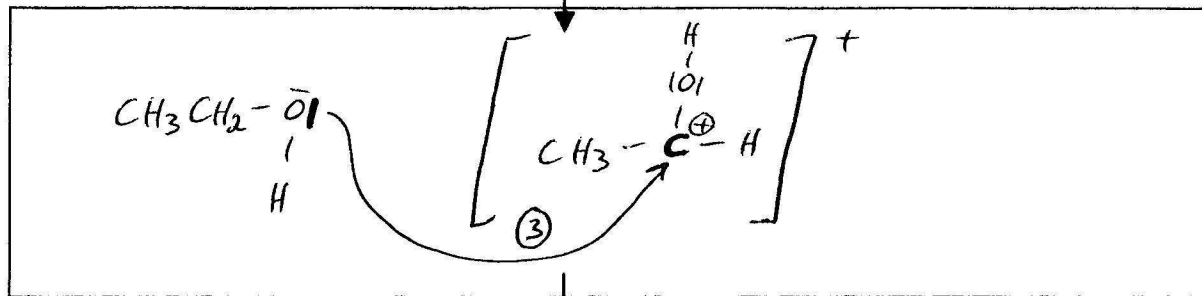
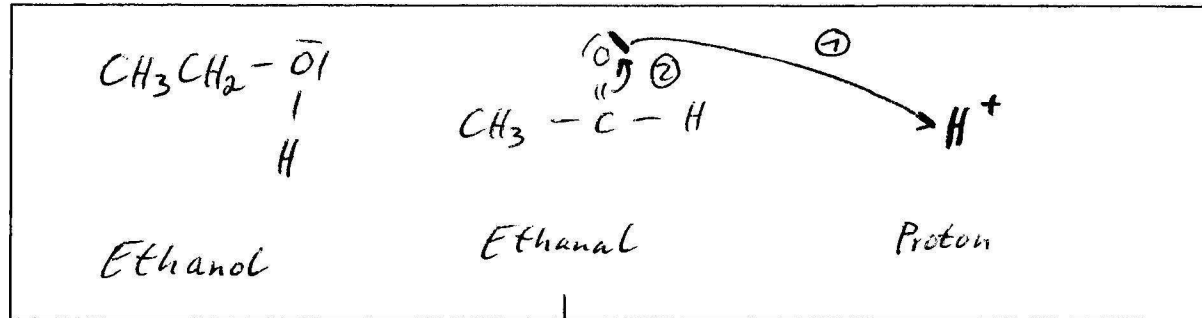
Mesomere Effekte (Buchstabe M) wirken durch Mesomerie von π -Elektronen (oder freien Elektronenpaaren) und wirken sich auch über größere Entfernungen im Molekül aus. Das Vorzeichen gibt an, ob die Elektronendichte erhöht wird (+) oder erniedrigt (-)

Substituent	Effekte
$-O^-$	+M, +I
$-NH_2$	+M, -I
$-OH, -OCH_3$	+M, -I
$-Ph$	+M, -I
$-Alkyl, -CO_2^-$	+I
$-H$	
$-CH_2Cl$	-I
$-CHCl_2$	-I
$-CCl_3$	-I
$-Cl, -Br$	-I, (+M)
$-NO_2$	-I, -M



Ordne die Moleküle in den Kästen **A, B** und **C** nach abnehmender Reaktivität und Begründe!

5.1 Reaktion von Ethanol mit Ethanal (säurekatalysiert)



Aktivierung des Elektrophils

- ① nucleophiler Angriff des freien EP
des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
am Proton
- ② heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O) - π - Bindung.

Carbokation

- ③ nucleophiler Angriff des freien EP
des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
am planaren C-Atom
mit Elektronen sextett

Tetraedrische Zwischenstufe

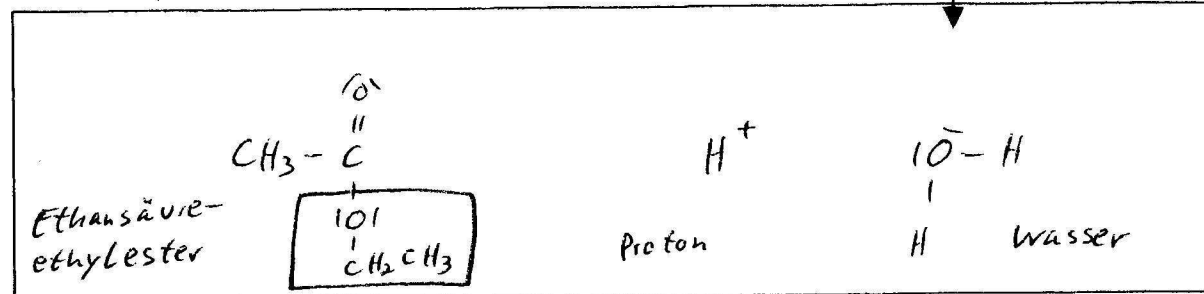
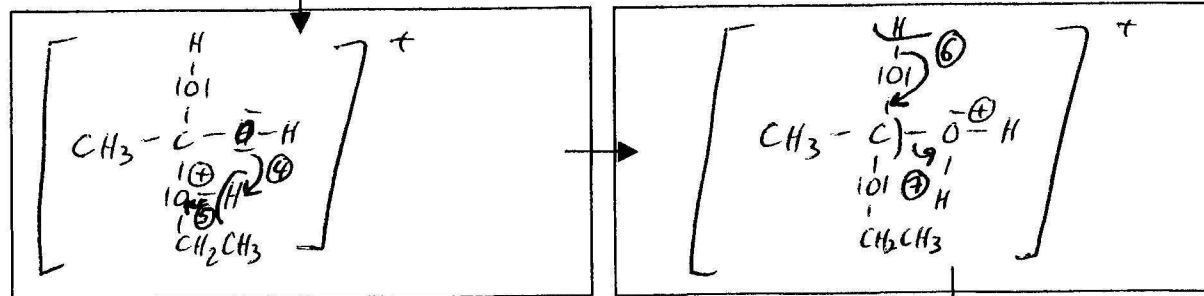
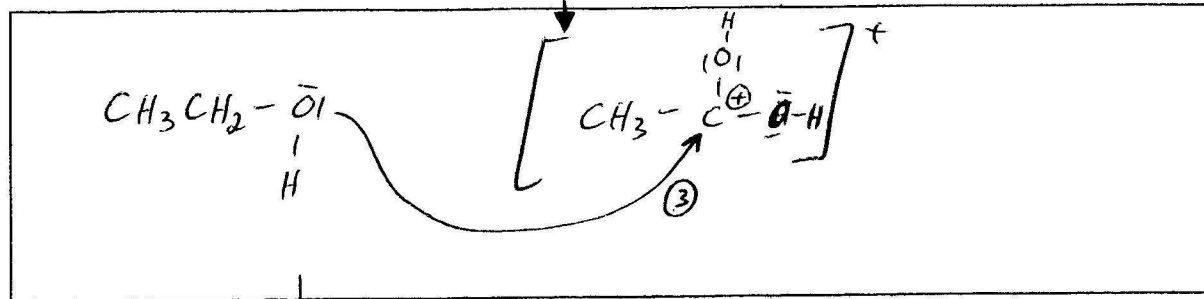
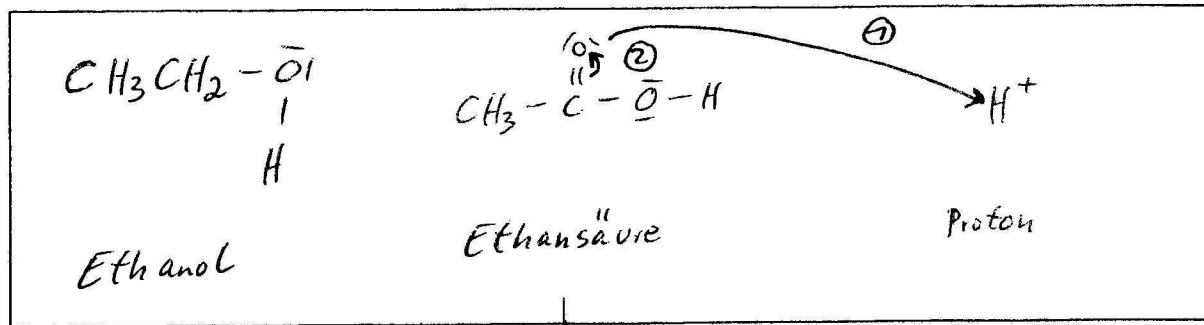
- ④ heterolytische Bindungsspaltung der
(C-H) - σ - Bindung
(= Regeneration des Katalysators)

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ④ mit Orange dar. Erstelle eine mögliche Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere bei den Endstoffen das Ethanolmolekül mit einem grünen Kasten.

Es handelt sich hier um eine

Nucleophile Addition

5.2 Reaktion von Ethanol mit Ethansäure (säurekatalysiert)



Aktivierung des Elektrophils

- ① nucleophiler Angriff des freien EP
 des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
 am Proton
- ② heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O) - π - Bindung.

Carbokation

- ③ nucleophiler Angriff des freien EP
 des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
 am planaren C-Atom
 mit Elektronensextett

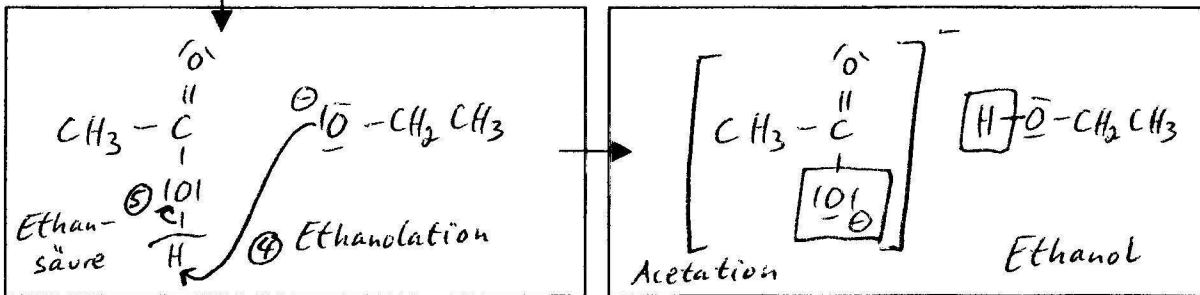
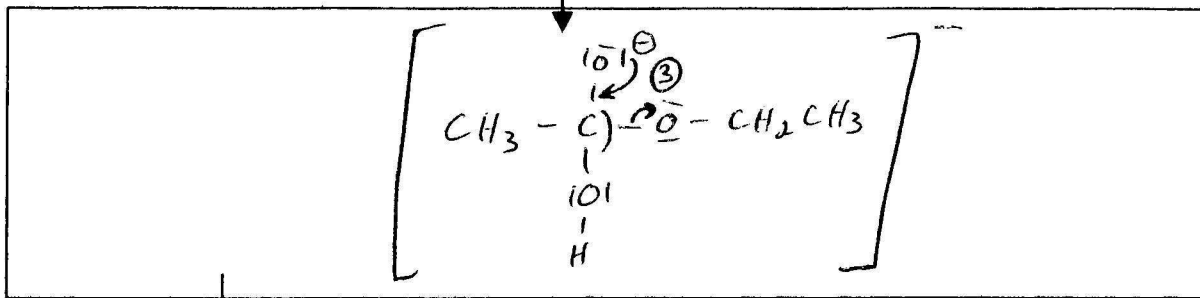
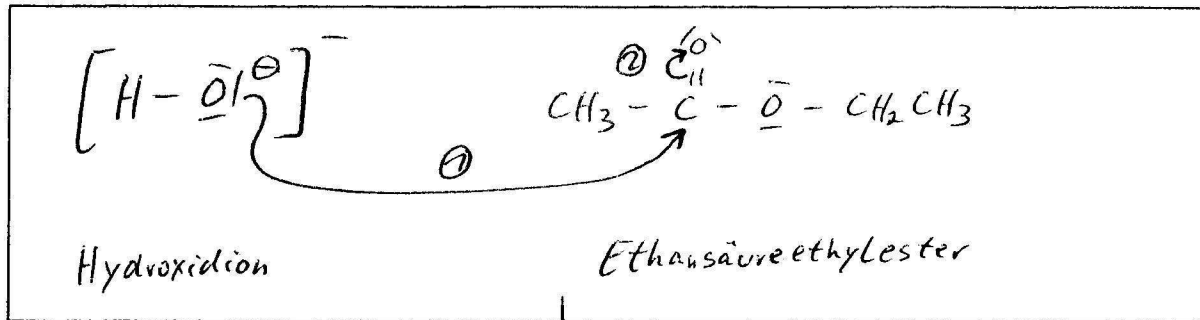
Tetraedrische Zwischenstufe

- ④/⑤ intramolekulare Protonenwanderung
- ⑥ heterolytische Bindungsspaltung der
(O-H) - σ - Bindung
 (= Regeneration des Katalysators)
- ⑦ heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O) - σ - Bindung
 (= Abspaltung von Wasser)

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ⑦ mit Orange dar. Erstelle eine mögliche Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere bei den Endstoffen das Ethanolmolekül mit einem grünen Kasten.

Es handelt sich hier um eine Nucleophile Substitution

5.3 Reaktion von Hydroxidion mit Ethansäureethylester (basenvermittelt)



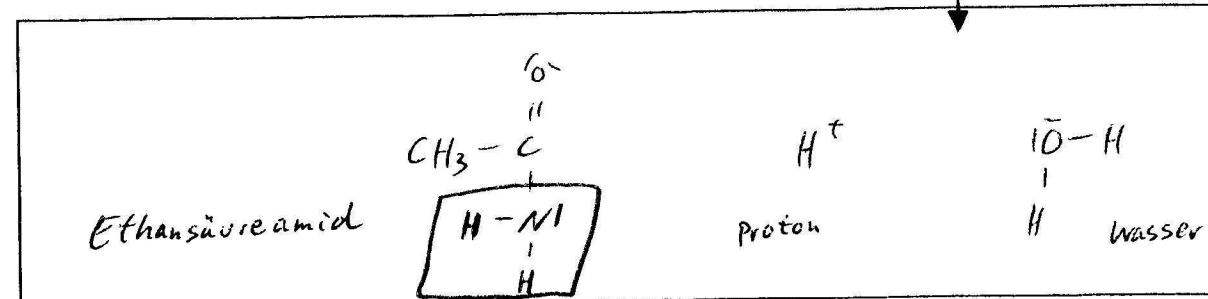
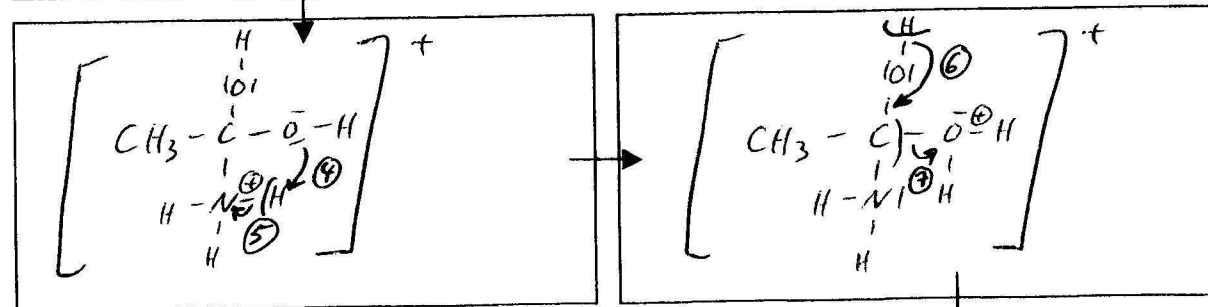
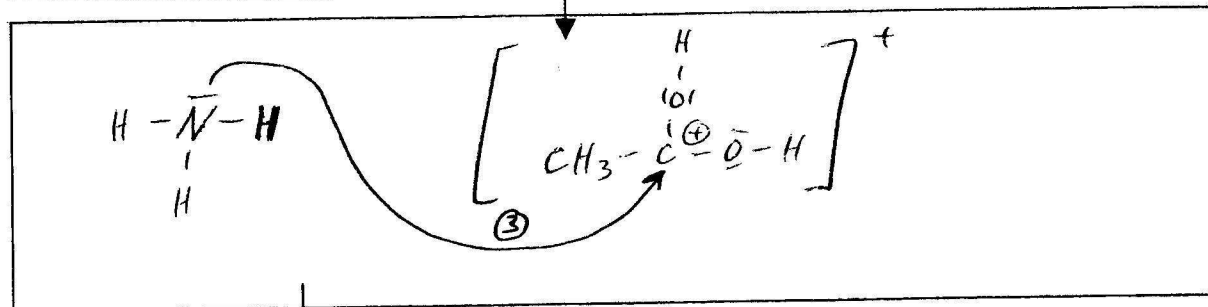
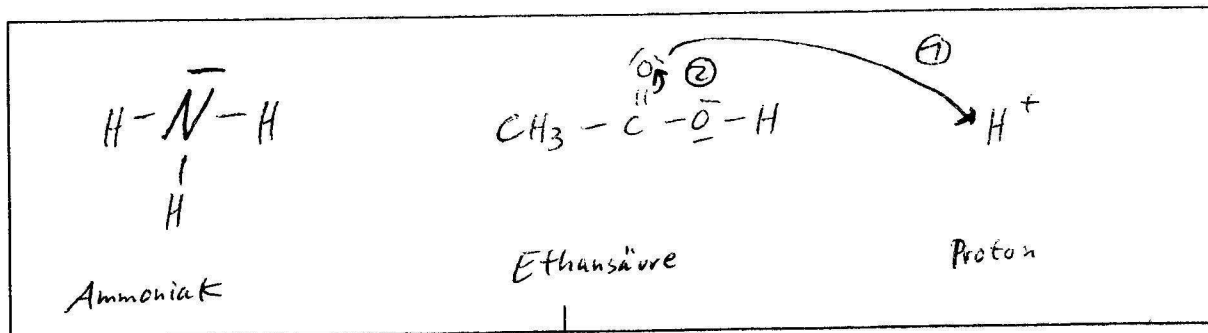
Bei den Schritten ④ und ⑤ handelt es sich um eine Säure-Base-Reaktion.
 Die Base Hydroxidion wird bei der Reaktion verbraucht,
 daher spricht man hier nicht von „basenkatalysiert“, sondern von
basenvermittelt. Dies entspricht der Verseifung
 von Fetten.

- ① nucleophiler Angriff des freien EP
 des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
 am positiv polarisierten Kohlenstoffatom
- ② heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O) - π - Bindung.
- Tetraedrische Zwischenstufe**
- ③ heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O) - σ - Bindung
 (= Abspaltung des Ethanolations)
- ④ nucleophiler Angriff des freien EP
 des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
 am positiv polarisierten Wasserstoffatom
- ⑤ heterolytische Bindungsspaltung der
(O-H) - σ - Bindung.

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile
 Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die
 Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von
 ① bis ⑤ mit Orange dar. Erstelle eine mögliche
 Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere bei den
 Endstoffen das Hydroxidion mit einem grünen Kasten.

Es handelt sich hier um eine
Nucleophile Substitution

5.4 Reaktion von Ammoniak mit Ethansäure (säurekatalysiert)



Aktivierung des Elektrophils

① nucleophiler Angriff des freien EP
des negativ polarisierten Sauerstoffatoms
 am Proton

② heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O)-π-Bindung.

Carbokation

③ nucleophiler Angriff des freien EP
des negativ polarisierten Stickstoffatoms
 am planaren C-Atom
 mit Elektronen sextett

Tetraedrische Zwischenstufe

④/⑤ intramolekulare Protonenwanderung

⑥ heterolytische Bindungsspaltung der
(O-H)-σ-Bindung

(= Regeneration des Katalysators)

⑦ heterolytische Bindungsspaltung der
(C-O)-σ-Bindung

(= Abspaltung von Wasser)

Benenne die Ausgangs- und Endstoffe. Markiere nucleophile Elektronenpaare blau und elektrophile Atome rot. Stelle die Elektronenpaarverschiebungen und Bindungsspaltungen von ① bis ⑦ mit Orange dar. Erstelle eine mögliche Strukturformel der Zwischenstufe. Markiere bei den Endstoffen das Ammoniakmolekül mit einem grünen Kasten.

Es handelt sich hier um eine

Nucleophile Substitution

Gib für die folgenden Reaktionspartner an, ob und nach welchem Mechanismus eine Reaktion möglicherweise abläuft: EI/Nu, Add/Subst

		Reaktionspartner						
		Halogen	Halogen-wasserstoff	Halogenid-ion	Wasser	Ethanol	Ammoniak	Hydroxidion
Stoffklassen	Alkene	<u>EI Add</u>	<u>EI Add</u>	<u>/</u>	<u>EI Add</u>	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>/</u>
	Alkine	<u>EI Add</u>	<u>EI Add</u>	<u>/</u>	<u>EI Add</u>	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>/</u>
	Aromaten	<u>EI Subst</u>	<u>(EI Subst) ?</u>	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>/</u>
	Aldehyde	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>
	Ketone	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>	<u>Nu Add</u>
	Carbonsäuren	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>(Nu Subst)</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>(Nu Subst)</u>
	Ester	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>(Nu Subst)</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>Nu Subst</u>
	Carbonsäureamide	<u>/</u>	<u>/</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>Nu Subst</u>	<u>(Nu Subst)</u>	<u>Nu Subst</u>