

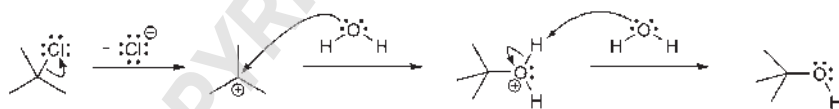
1 Reaktionsmechanismen

In diesem Kapitel ...

- erfahren Sie, was Reaktionsmechanismen sind und wozu man sie braucht
- schieben Sie fröhlich Elektronen hin und her
- erfahren Sie anhand der Regiochemie und der Stereochemie, dass »Verstehen« wirklich besser ist als »Auswendiglernen«
- haben Sie die Möglichkeit, sich Ihre eigene Lernhilfe zusammenzustellen

Reaktionsmechanismen stellen den Schlüssel zum Erfolg in diesem Kurs dar. Wenn Sie die Reaktionsmechanismen meistern, werden Sie hier gut abschneiden. Wenn Sie sich vor diesem Thema drücken wollen, werden Sie Probleme bekommen. Aber was sind eigentlich Reaktionsmechanismen – und warum sind sie so wichtig?

Wenn zwei Verbindungen miteinander zu neuen, gänzlich anders gearteten Produkten reagieren, versuchen wir zu verstehen, *wie* die Reaktion abläuft. Jede Reaktion ist mit einer Verschiebung der Elektronendichte verbunden – Elektronen bewegen sich, so dass Bindungen gebrochen oder neu geknüpft werden. Reaktionsmechanismen veranschaulichen dabei die Bewegung der Elektronen während einer Reaktion. Der Elektronenfluss wird dabei mit geschwungenen Pfeilen verdeutlicht; zum Beispiel so:



Diese Pfeile zeigen uns, wie die Reaktion abläuft: *Sie verraten uns, woher die betreffenden Elektronen kommen und wohin sie wandern.* Bei den meisten Reaktionen, denen Sie in diesem Semester begegnen werden, sind die Reaktionsmechanismen wohlbekannt (obwohl es einige Reaktionen gibt, deren Mechanismen selbst heute noch diskutiert werden). Einen Reaktionsmechanismus sollten Sie sich als »Buchhaltung von Elektronen« vorstellen: Ähnlich wie die Buchhaltung den Kapitalfluss einer Firma überwacht (Geld kommt herein, Geld geht hinaus), beschreibt ein Reaktionsmechanismus den Elektronenfluss während einer Reaktion.

Wenn Sie einen Reaktionsmechanismus verstanden haben, wird Ihnen klar, *warum* die Reaktion stattgefunden hat, warum sich die Chiralitätszentren *genau so und nicht anders* verändert haben, und so weiter. Wenn Sie einen Reaktionsmechanismus hingegen nicht verstehen, werden Sie vermutlich zumindest versucht sein, sich an jedes kleinste Detail jeder winzigen Teilreaktion zu erinnern. Falls Sie nicht gerade mit einem fotografischen Gedächtnis gesegnet sind, stellt das eine große Herausforderung dar. Und außerdem ist es nicht nur unnötig anstrengend, sondern bringt auch einfach nichts: Erst wenn Sie Reaktionsmechanismen verstehen, begreifen Sie auch den ganzen Sinn dieses Kurses. Und dann werden Sie auch in der Lage sein, alle Reaktionen im Kopf zu behalten und eigenständig zu organisieren.

Im ersten Teil Ihres Kurses werden Sie die wichtigsten Reaktionsmechanismen der ganzen OC kennenlernen. Zu diesem Zeitpunkt werden Sie sich dann entweder mit dem Konzept, Elektronen mit Hilfe von Pfeilen zu verschieben, und den Reaktionsmechanismen anfreunden ... oder eben nicht. Wenn Sie sich nicht auf diese Denkweise einlassen, werden Sie auch mit allen folgenden Reaktionsmechanismen Ihre Probleme haben, und dann wird jeder weiterer Schritt auf der Reise durch die Organische Chemie zum Alptraum. Es ist daher absolut unerlässlich, die Reaktionsmechanismen dieser ersten, so besonders wichtigen Reaktionen, mit denen Sie es zu tun bekommen, wirklich zu begreifen. Dann haben Sie alle Werkzeuge beisammen, die Sie für jegliche weiteren Reaktionsmechanismen in Ihrem Kurs brauchen werden.

In diesem Kapitel werden wir jedoch *nicht* jeden einzelnen Reaktionsmechanismus betrachten, den Sie kennen müssen. Wir werden uns stattdessen eher allgemein auf die Werkzeuge konzentrieren, mit denen Sie einen Reaktionsmechanismus korrekt lesen und die wichtigen Informationen daraus ableiten können. Sie werden einige grundlegende Ideen hinter der Elektronen-Verschiebe-Technik kennenlernen, mit denen Sie die ersten Reaktionsmechanismen bewältigen können. In der zweiten Hälfte dieses Kapitels finden Sie dann eine Reihe von Reaktionsmechanismen, an denen Sie sich im Verlaufe des Kurses immer wieder orientieren können. Mit dieser sorgfältig geordneten Reihe (die Sie selbst mit der Zeit gewiss immer weiter verlängern werden) werden Ihnen die Schlüsselinformationen direkt in die Hand gelegt, also können Sie diese Liste wunderbar als Lernleitfaden für Ihre Prüfungen nutzen.

Geschwungene Pfeile

Ich hoffe, Sie haben schon ein wenig Erfahrung im Umgang mit geschwungenen Pfeilen gesammelt. Es gibt jedoch einen gewaltigen Unterschied zwischen den geschwungenen Pfeilen, die wir bei Resonanzstrukturen einsetzen, und denen, die wir zur Beschreibung von Reaktionsmechanismen brauchen: Bei den Resonanzstrukturen haben wir gesehen, dass sich die Elektronen in Wahrheit gar nicht bewegt haben. Wir haben uns nur *vorgestellt*, sie würden sich bewegen, damit wir alle Resonanzstrukturen zeichnen konnten. Im Gegensatz dazu zeigen die geschwungenen Pfeile in Reaktionsmechanismen eine echte *Elektronenbewegung* an: Elektronen bewegen sich, um Bindungen zu lösen und neu zu knüpfen (daher der Begriff *chemische Reaktion*). Warum ist dieser Unterschied so bedeutsam? Zunächst müssen wir uns darüber klar werden, was diese Pfeile eigentlich bedeuten, und dann können wir uns den Regeln des Elektronenverschiebens zuwenden.

Als wir lernten, Resonanzstrukturen zu zeichnen, sind wir zwei Geboten begegnet, die wir nicht verletzen durften: (1) Brich nie eine Einfachbindung auf! und (2) Geh bei Elementen der zweiten Periode nie über das Oktett hinaus! Wenn wir Reaktionsmechanismen aufstellen, versuchen wir nachzuvollziehen, wohin sich die Elektronen bewegen, um Bindungen zu lösen und neu einzugehen. Deswegen ist es hier völlig in Ordnung, Einfachbindungen zu brechen. Das geschieht sogar bei den meisten Reaktionen. Beim Zeichnen von Reaktionsmechanismen müssen wir also nur ein Gebot befolgen: Gehe bei Elementen der zweiten Periode nie über das Oktett hinaus! Da wir nun einige der Grundregeln geklärt haben, lassen Sie uns die Eigenschaften und Arten von geschwungenen Pfeilen noch einmal kurz wiederholen. Jeder geschwungene Pfeil besitzt einen *Kopf* und einen *Schwanz*. Dabei ist es wichtig, dass sich sowohl der Kopf als auch der Schwanz eines Pfeils in einer Zeichnung an genau den richtigen Stellen befinden. *Der Schwanz zeigt an, woher die Elektronen kommen, der Kopf weist dorthin, wohin sich die Elektronen bewegen:*



Daher müssen Sie nur auf zwei Dinge achten, wenn Sie einen solchen Pfeil zeichnen:

- Der Kopf muss an der richtigen Position sein.
- Der Schwanz muss an der richtigen Position sein.

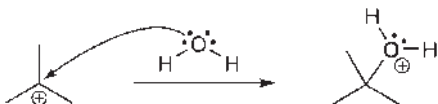
Denken Sie dabei daran, dass sich Elektronen in Orbitalen aufhalten und dabei entweder Teil einer Bindung sind oder als freies Elektronenpaar vorliegen. Der *Schwanz* eines Pfeils kann also immer nur *an einer existierenden Bindung oder einem freien Elektronenpaar* platziert werden, während der *Kopf* immer nur so gesetzt werden darf, dass an der Stelle, auf die er weist, *eine Bindung oder ein freies Elektronenpaar entsteht*. Dadurch ergeben sich vier Möglichkeiten:

1. Freies Elektronenpaar $\rightarrow$ Bindung
2. Bindung $\rightarrow$ Freies Elektronenpaar
3. Bindung $\rightarrow$ Bindung
4. Freies Elektronenpaar $\rightarrow$ Freies Elektronenpaar

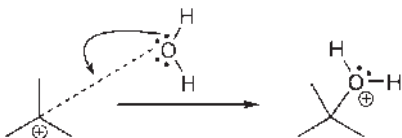
Die letzte Möglichkeit funktioniert jedoch nicht, da wir nicht einfach so Elektronen von einem freien Elektronenpaar zu einem anderen verschieben können (zumindest nicht in einem Schritt). Also brauchen wir nur die ersten drei Möglichkeiten zu betrachten. Jeder Pfeil wird einer dieser drei Kategorien entsprechen. Lassen Sie uns daher nun einige Beispiele für jede der drei Möglichkeiten betrachten.

Von einem freien Elektronenpaar zu einer Bindung

Schauen Sie sich den folgenden Schritt an, bei dem eine Einfachbindung entsteht:



Der Schwanz des Pfeils steht über einem der beiden freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom, während der Pfeilkopf eine Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff andeutet. Da der Kopf auf ein Atom weist, *scheint* es, als würden sich die Elektronen vom freien Elektronenpaar eines Atoms zu einem anderen Atom bewegen, aber das ist nicht der Fall. Die Elektronen verlassen das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms und bilden eine neue Bindung zum Kohlenstoffatom aus. Wenn Sie diese Erklärung nicht glücklich macht, gibt es einen alternativen (aber etwas aufwendigeren) Weg, den Pfeil zu zeichnen, wodurch alles noch klarer wird:



Die gestrichelte Linie deutet die Bindung an, die gerade gebildet wird: Auf diese Linie lassen wir den Pfeil zeigen. Aus dieser Zeichnung geht viel besser hervor, dass der Kopf des Pfeils eine neue Bindung entstehen lässt. Wenn Sie einen gezeichneten Pfeil so wie in der ersten Abbildungen sehen (in der es wirkt, als würde er auf das Atom zeigen und nicht auf eine neue Bindung), lassen Sie sich davon bitte nicht verwirren – *ein solcher Pfeil zeigt immer die Entstehung einer neuen Bindung an*.

Von einer Bindung zu einem freien Elektronenpaar

Betrachten wir nun den nächsten Schritt, in dem eine Einfachbindung aufgebrochen wird:

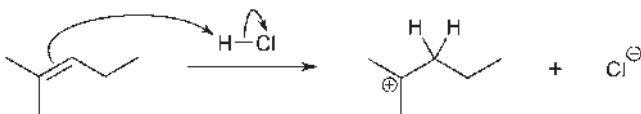


Der Schwanz des Pfeils schwebt über einer Bindung, der Kopf weist auf ein Chloratom, an dem dann ein neues freies Elektronenpaar entsteht. In der Bindung hatten sich das Chlor- und das Kohlenstoffatom die beiden Elektronen geteilt. Nun aber wandern beide Elektronen zum Chloratom. Dadurch verliert Kohlenstoff ein Elektron, Chlor gewinnt eines hinzu, so dass Kohlenstoff eine positive Ladung erhält, Chlor eine negative Ladung.

Ein Chloratom mit einer negativen Ladung wird übrigens *Chloridion* genannt (die Endung -id weist auf die negative Ladung hin). In dieser Reaktion spaltet sich also das Chloratom ab und hinterlässt ein *Carbokation* (ein Kohlenstoffatom mit einer positiven Ladung).

Von einer Bindung zu einer Bindung

Schauen Sie sich den ersten Pfeil in der folgenden Abbildung an: Hier nutzen wir die π -Elektronen einer Doppelbindung dazu, ein Proton (H^+) anzugreifen und dabei Clfreizusetzen:

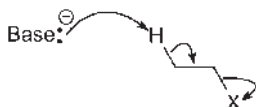


Sie erinnern sich gewiss, dass eine Doppelbindung immer aus einem σ - und einem π -Anteil besteht. Dort hatten wir auch gesagt, wir bezeichnen Doppel-

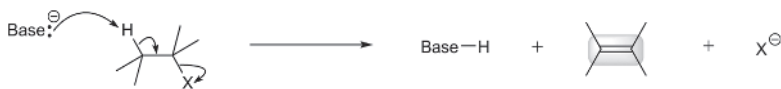
bindungen im Allgemeinen als π -Bindungen. Das ist zwar fachsprachlich nicht ganz korrekt, spart aber unglaublich viel Zeit und ist vor allem in amerikanischen Lehrbüchern gang und gäbe. (Aber für den Fall, dass Ihr Prüfer ein echter Formalist ist, sollten Sie sich immer bewusst sein, dass diese vereinfachte Bezeichnung *eigentlich falsch* ist.) Also: Der Schwanz des ersten Pfeils steht über der π -Bindung, sein Kopf bildet eine Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Proton.

Beachten Sie, dass es im obigen Beispiel *zwei* Pfeile gibt. Der erste Pfeil führt von einer Bindung zu einer Bindung. Der zweite Pfeil führt jedoch von einer Bindung zu einem freien Elektronenpaar. Wir sehen also, dass gleichzeitig auch mehrere Pfeile in einem Reaktionsschritt auftreten können.

Tatsächlich können sogar alle drei Pfeilarten in einem Schritt vereint sein. Betrachten Sie dazu das folgende Beispiel:



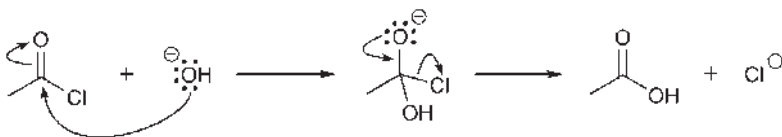
Beachten Sie, dass es hier um eine Verteilung von Elektronendichte über mehrere Atome geht, verdeutlicht mit drei Pfeilen. Wir beginnen mit dem Schwanz des Pfeils an der Base, da dies der Ursprung des Elektronenflusses ist. Dieser Pfeil zeigt von einem freien Elektronenpaar zu einer neu entstehenden Bindung. Der zweite Pfeil zeigt von einer Bindung zu einer neu entstehenden Bindung, der dritte Pfeil zeigt wiederum von einer Bindung zu einem entstehenden freien Elektronenpaar am Atom X. Dieser Reaktionstyp wird als Eliminierung bezeichnet, da wir H^+ und X^- *eliminieren* (aus dem Molekül »herauswerfen«) und so eine Doppelbindung erhalten:



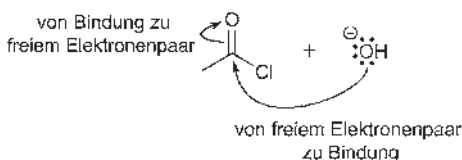
Warnung

Beachten Sie, dass alle Pfeile von einem Ende des Moleküls zum anderen zeigen. Sie dürfen *niemals* Pfeile zeichnen, die in entgegengesetzte Richtungen weisen: Das ergäbe würde überhaupt keinen Sinn.

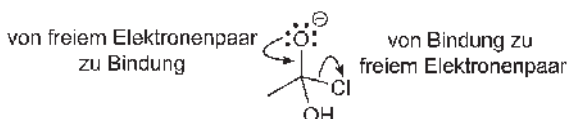
Betrachten Sie das folgende Beispiel, um nachzuvollziehen, was wir damit meinen:



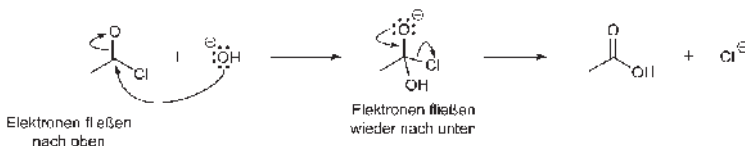
Um diesen Reaktionstyp wird es erst viel später in Ihrem Kurs gehen, aber wir wollen ihn trotzdem schon jetzt als Beispiel nutzen. Im ersten Schritt benötigen wir zwei Pfeile: einen, der von einem freien Elektronenpaar zu einer neu entstehenden Bindung zeigt und einen, der von einer Bindung zu einem entstehenden freien Elektronenpaar weist:



Im zweiten Schritt benötigen wir wieder zwei Pfeile: einen von einem freien Elektronenpaar zu einer neu entstehenden Bindung und einen von einer Bindung zu einem freien Elektronenpaar:



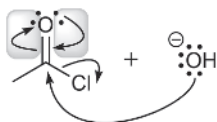
Betrachten wir die Gesamtreaktion, stellen wir fest, dass hier Cl durch OH ersetzt wird. Wenn wir uns den Elektronenfluss anschauen, sehen wir, dass alles mit der negativen Ladung des angreifenden OH^- beginnt: Die Ladung fließt in Schritt 1 zeitweise nach oben zum Sauerstoffatom der C=O -Gruppe, danach wieder nach unten, so dass Cl^- abgespalten wird:



Wenn wir uns anschauen, wie die Ladung durch die Gesamtreaktion hindurch fließt, gerät man leicht in Versuchung, alles in einem Schritt zu zeichnen, etwa so:



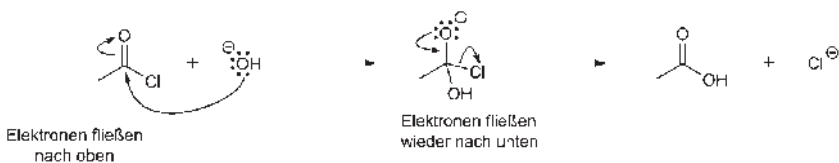
Das ist jedoch keine gute Idee, da wir dadurch zwei Pfeile erhalten, die in unterschiedliche Richtungen zeigen:



Warnung

Wirklich: Zeichnen Sie nie Pfeile, die verschiedene Richtungen weisen. Dadurch würden Sie andeuten, dass die Elektronen *zur gleichen Zeit* in entgegengesetzte Richtungen fließen. Das ist jedoch unmöglich.

In dieser Reaktion fließen die Elektronen zuerst nach oben und dann zurück nach unten. Also müssen wir dies in zwei Schritten darstellen:

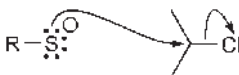


Bevor wir anfangen, Pfeile zu zeichnen, müssen wir die drei verschiedenen Pfeiltypen identifizieren können. Das ist insofern wichtig, da Sie dadurch unter den drei geeigneten Pfeilarten für Ihre Zeichnung leichter wählen können.

BEISPIEL

Ordnen Sie jeden Pfeil der nächsten Abbildung einer der drei folgenden Kategorien zu:

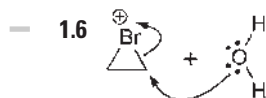
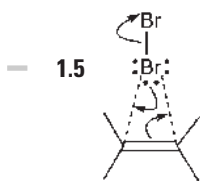
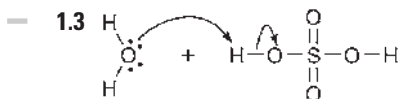
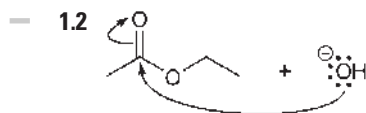
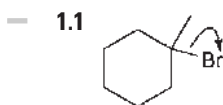
1. Bindung → Bindung
2. Bindung → freies Elektronenpaar
3. freies Elektronenpaar → Bindung

**Lösung:**

Der erste Pfeil zeigt von einem freien Elektronenpaar am Schwefelatom zu einer neu entstehenden Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff. Dieser Pfeil gehört also zu der Kategorie: freies Elektronenpaar → Bindung. Der zweite Pfeil zeigt von einer Bindung zu einem entstehenden freien Elektronenpaar, so dass er zur Kategorie Bindung → freies Elektronenpaar gehört.

— **Aufgaben**

Ordnen Sie jeden Pfeil in den nächsten Abbildungen einer der drei Kategorien zu, die wir kennengelernt haben.

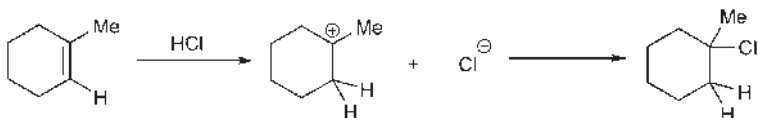


Mit Pfeilen Elektronen verschieben

Da wir nun die geeigneten Pfeilarten kennen, beginnen wir sie in Zeichnungen dazu zu nutzen, »Elektronen zu »verschieben« (eigentlich müsste man natürlich sagen »anhand von Pfeilen die Verschiebung der Elektronendichte veranschaulichen«, aber das dauert so lange!). Dafür müssen wir lernen, jeden einzelnen Schritt in einem Reaktionsmechanismus zu analysieren; wir müssen einen Blick entwickeln, mit dem wir alle freien Elektronenpaare und Bindungen entdecken. Wir haben gesagt, dass alle Pfeile entweder von oder zu einem freien Elektronenpaar bzw. einer Bindung zeigen. Dann ist es nur logisch, bei einem Reaktionsschritt auch erkennen zu wollen, welche Bindungen und welche freien Elektronenpaare sich verändert haben. Betrachten wir dazu wieder ein Beispiel.

BEISPIEL

Vervollständigen Sie den Mechanismus der folgenden Reaktion, indem Sie bei jedem Schritt die richtigen Pfeile einsetzen:



Lösung:

Wir müssen alle veränderten Bindungen und freien Elektronenpaare suchen. Im ersten Schritt verschwindet die Doppelbindung, eines der Kohlenstoffatome dieser Doppelbindung geht eine neue Bindung mit einem Proton (H⁺) ein, und die H-Cl-Bindung bricht auf, so dass Cl⁻ abgespalten wird. Wir lösen also zwei Bindungen (aus C=C wird C-C, die Bindung HCl wird vollständig gelöst), knüpfen eine neue Bindung (C-H) und lassen ein neues freies Elektronenpaar entstehen (an Cl). Aus diesem Grund müssen wir hier zwei Pfeile zeichnen. Und wo beginnen wir?

Denken Sie daran, dass Elektronen immer nur in eine Richtung fließen. In diesem Beispiel können wir sehen, in welche Richtung die Elektronen geflossen sind, da eine positive Ladung am Kohlenstoff und eine negative Ladung am Chloratom entstanden sind. Mit diesen Informationen können wir die Richtung des Elektronenflusses nachvollziehen. Der erste Pfeil muss zeigen, dass ausgehend von der Doppelbindung eine neue Bindung zu dem Proton entsteht (eine Bindung wird zu einer anderen Bindung), und dann benötigen wir noch einen zweiten Pfeil, um die Entstehung einer negativen