

Die Markovnikov-Regel verstehen...

Neue Schlüsselexperimente: die Addition von Wasser an Alkene in zwei getrennten Schritten

M. Bruch, C. Schmitt und M. Schween*

Wer hat, dem wird gegeben! – Hinter der Regel von Markovnikov zu elektrophilen Additionsreaktionen an Alkene verbergen sich Basiskonzepte der Chemie, die Lernenden in der Verschränkung von Theorie und Praxis das Erwerben wichtiger Kompetenzen ermöglichen.

Stichworte: Elektrophile Addition, Alkene, Markovnikov, Basiskonzepte

1 Einleitung

Alkene sind für Lernende in der Organischen Chemie aus mehreren Gründen außerordentlich wichtige Verbindungen [1]. Zum einen sind sie sehr vielseitig mit Themen aus Technik, Alltag, Umwelt und Natur verknüpft, zum anderen sind sie für die Erarbeitung systematischen, vernetzten Wissens in der organischen Chemie von großem Interesse [2]. Als petrochemische Produkte des Crackens von Erdöl oder auch auf andere Weise erzeugt sind Alkene Ausgangsstoffe für industrielle Prozesse, z. B. die Herstellung von Kunststoffen als den wichtigsten organischen Funktionswerkstoffen [3]. Zudem sind Alkene Edukte zahlreicher Verbindungsklassen wie Halogenalkane, Alkohole, Oxirane und Dirole, Aldehyde, Carbonsäuren und Carbonsäureester sowie Cycloadditionsprodukte – z.T. auch in schulischen Kontexten [4]. Nicht wenige dieser Produkte werden über elektrophile Additionsreaktionen hergestellt, deren Verstehen wir uns im Rahmen dieser Arbeit theoretisch und experimentell zuwenden möchten. Mit und auch ohne weitere funktionelle Gruppen sind Alkene auch unter den Naturstoffen zahlreich vertreten, z. B. als Sexuallockstoffe von Insekten. Sehr verbreitet sind sie zudem in Pflanzen: Limonen in Zitrusfrüchten, Lycopin in Tomaten und β -Carotin in Möhren sind drei prominente Beispiele unter vielen.

Aus Sicht der Lehre in der Organischen Chemie sind Alkene bedeutsam, weil mit ihnen eine Reihe grundlegender Lernetappen verbunden ist: Wie ist die Reaktivität von π -Bindungen mit ihrem Bindungsmodell in Einklang zu bringen? Mit welcher Regioselektivität werden unsymmetrische Addenden (des Typs A-B, also z. B. H-OH oder H-Br) an unsymmetrisch substituierte Doppelbindungen addiert? Mit welcher

Stereospezifität verlaufen Additionsreaktionen mit Dreiring-Zwischenstufen, wie z. B. von Brom an Alkene? Wie sind Additionsreaktionen und ihre formalen Rückreaktionen, die β -Eliminierungen, thermodynamisch zu beschreiben?

Aus Sicht der Lehre in der universitären Lehrerbildung und besonders auch des gymnasialen Oberstufenunterrichts sind Alkene schließlich höchst bedeutsam, weil die beschriebenen Fragen mit den Basiskonzepten der organischen Chemie in enger Verbindung stehen und damit vertikale Vernetzung und Anwendung von Wissen ermöglichen [5]. Das Struktur-Eigenschafts-Konzept, das Donor-Akzeptor-Konzept (in Form des Nucleophilie-Elektrophilie-Konzepts), das Energie-Konzept und das Konzept des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit treten hier allesamt in Erscheinung. Lehrende können diese Konzepte als Ordnungsprinzipien nutzen, indem sie mit Schülern erarbeitet, verwendet, vertieft und für neue Fragestellungen verfügbar gemacht werden.

Hierzu bedarf es jedoch auch der Möglichkeit der experimentellen Detailuntersuchung der Reaktionspfade und Mechanismen, der sich diese Arbeit widmet.

2 Fachliches und Didaktisches – Vernetztes Wissen erwerben und anwenden: Basiskonzepte!

Elektrophile Additionsreaktionen sind fachlich in mehrerlei Hinsicht von Interesse: zum einen besteht die Frage, mit welchem Bindungsmodell die π -Bindung als Kern der Funktionalität und Reaktivität von Alkenen zu beschreiben ist. Zweitens ist zu klären, wie mit diesem Modell die typischen Reaktionen von Alkenen auch aus thermodynamischer Sicht zu deuten sind. Drittens gibt es schließlich eine Reihe von Problemstellungen, die die möglichen Selektivitäten von Additionsreaktionen betreffen. Im Rahmen dieser

Arbeit möchten wir uns nur mit der Abfolge und Regioselektivität der Addition von Brønsted-Säuren an unsymmetrisch substituierte Doppelbindungen befassen, ein Problembereich, der mit dem Begriff Markovnikov-Selektivität verknüpft ist.

2.1 σ - und π -Bindung in Alkenen: Frontal- und Lateral-Überlappung von Orbitalen

Vereinfachend könnte man sagen: Alkene besitzen mindestens eine Doppelbindung als funktionelle Gruppe. Allerdings sind die mit demselben Bindungsstrich formulierten Teile der Doppelbindung keineswegs äquivalent. Während die σ -Bindung durch frontale Überlappung von sp^2 -Hybridorbitalen zustande kommt und aus einem σ_{C-C} und einem σ^*_{C-C} -Molekülorbital besteht, wird die π -Bindung durch weniger wirksame Lateral- („seitwärts“) Überlappung von $2p_z$ -Atomorbitalen gebildet und besteht aus einem π_{C-C} und einem π^*_{C-C} -Molekülorbital (Abb. 1).

Bereits die Auseinandersetzung mit der Beschreibung von kovalenten Bindungen wirft allerdings die Frage auf, ob das Orbitalmodell auch für die Schule das geeignete Bindungsmodell ist. Auch wenn die Lehrpläne der gymnasialen Oberstufen der meisten Bundesländer die Einführung des Orbitalmodells nicht mehr ausdrücklich vorsehen, ist die Nutzung eines einfachen Orbitalmodells aus unserer Sicht jedoch sehr nützlich und auch möglich, in-

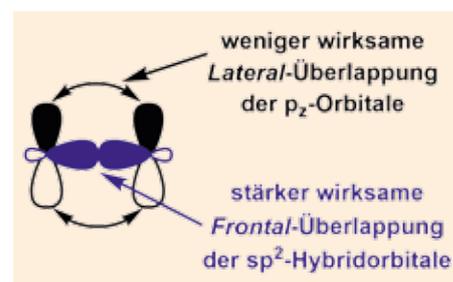


Abb. 1: Orbitalwechselwirkungen zur Bildung von σ - und π -Bindungen (vereinfacht: nur bindende MO's).

dem Fragen räumlicher Strukturen anhand vergleichsweise anschaulicher Orbitalbilder, schlicht definiert als Aufenthaltsräume von Elektronen, gut beantwortet werden können. Dazu sollten aber die Einführung von s- und p-Orbitalen sowie das Konzept der Hybridisierung (Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff) völlig ausreichen. Das einfachere Modell der *Elektronenwolken* ist insofern bildlich vielleicht auch nicht ganz passend, da reale *Wolken* aus Wasserteilchen bestehen, die zu einem Zeitpunkt den gesamten Raum der Wolke ausfüllen. Ein Orbital wird hingegen immer von bis zu zwei Elektronen besetzt, die sich in diesen Räumen aufhalten; die Räume sind ansonsten leer. Die lineare Kombination zweier Atomorbitale führt zu zwei Molekülorbitalen, die Bestandteile zweier Atome sind. Anhand eines solchen einfachen Orbitalmodells ist die erste wichtige Lernetappe im Zusammenhang mit Alkenen gut erreichbar: die Erarbeitung der Bindungsverhältnisse und die Korrelation des Bindungsmodells mit der Reaktivität der Alkene. Auf jeden Fall ist mit den Schülern der Sachverhalt zu thematisieren, dass die Doppelbindungsschreibweise mit zwei gleichen Strichen nicht zwischen σ - und π -Bindung differenziert. Zudem ist es wichtig zu erarbeiten, dass die geometrische Überlappungsfähigkeit von Orbitalen mit der Stärke der gebildeten Bindung korreliert. Für Lernende ist gut nachvollziehbar, dass sich die σ -Elektronen im unmittelbaren Einflussbereich beider Kohlenstoff-Atomkerne befinden. Dementgegen sind die entstehenden π -Molekülorbitale deutlich kernferner, die Elektronen mithin leichter für chemische Reaktionen verfügbar.

2.2 Warum Alkene Additionsreaktionen eingehen: Thermodynamik

Die bei C-C-Bindungen vergleichsweise weniger wirkungsvolle Laterallüberlappung und daraus resultierend kleinere Bindungsenergie von π -Bindungen ist die thermodynamische Ursache dafür, dass „gewöhnliche“ Alkene bereitwillig Additionsreaktionen eingehen, weil hier unter dem Strich aus einer eher „schwachen“ π -Bindung und einer σ -Bindung des Addenden (z. B. H-OH, H-Br oder Br-Br) zwei σ -Bindungen entstehen, woraus ein Gewinn an *Reaktionsenthalpie* resultiert; auch dies sollte für Lernende ein wichtiger Lernschritt sein. Allerdings geht mit Additionsreaktionen auch immer ein Verlust an *Reaktionsentropie* einher, weil aus zwei Edukt-Teilchen am Ende ein Produkt-Teilchen wird. Aus Sicht der *Reaktionskinetik*

darf die Aktivierungsenthalpie nicht allzu hoch sein. Bei typischen elektrophilen Additionsreaktionen wie der Addition von Bromwasserstoff ist dies gegeben, bei Hydrierungsreaktionen z. B. aber nicht, sodass diese ohne Katalysatoren nicht ablaufen.

2.3 π -Bindungen: Nucleophile Zentren, die mit Elektrophilen reagieren

Als Molekülteil mit höherer Elektronendichte sind π -Bindungen *nucleophile* Zentren, die im ersten Schritt der typischerweise zweistufigen Additionsreaktionen in der Regel mit *Elektrophilen* reagieren. Bei Reaktionen mit Brønsted-Säuren ist dies immer formal ein Proton, bei Reaktionen mit Brom ein formales Br^+ -Teilchen (genauer: ein niedrig liegendes $\sigma^*_{\text{-Br-Br}}$ -Orbital), welches mit der π -Bindung reagiert. Erst im zweiten Schritt wird dann ein Nucleophil auf die inzwischen entstandene reaktive Zwischenstufe übertragen, z. B. ein Hydroxid-Ion. Elektrophile Additionsreaktionen an Alkene sind in Wirklichkeit also „doppelte Additionsreaktionen“, bei denen immer zunächst ein Elektrophil, dann ein Nucleophil übertragen wird. Sie heißen *elektrophile* Additionsreaktionen, weil das Elektrophil in aller Regel im geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt auf das Alken übertragen wird. Letzteres führt im klassischen Fall der Addition einer Brønsted-Säure dazu, dass sich als reaktive Zwischenstufe ein, je nach Substitutionsgrad des Alkens und Art der Substituenten, mehr oder weniger stabiles *Carbenium-Ion* bildet, welches erst im zweiten Schritt mit dem „Rest-Nucleophil“ zum Additionsprodukt abreagiert. In der Praxis der Additionsreaktionen von Brønsted-Säuren können allerdings gewisse Komplikationen auftauchen. Sofern Additionen in protisch-polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen oder gar Wasser durchgeführt werden, entstehen Ether und Alkohole wenigstens als Nebenprodukte, weil protisch-polare Lösungsmittel als allseits verfügbare Nucleophile mit den gebildeten Carbenium-Ionen direkt abreagieren können. Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln können hingegen im Falle der Addition von HBr dazu führen, dass diese über einen radikalischen Mechanismus verläuft, der bevorzugt Anti-Markovnikov-Produkte erzeugt.

2.4 Who is who? – Nucleophil und Elektrophil erkennen

Wie bei Reaktionen tertiärer Halogenalkane mit Lewis-Säuren oder tertiärer Alkohole mit Brønsted-Säuren spielen auch bei

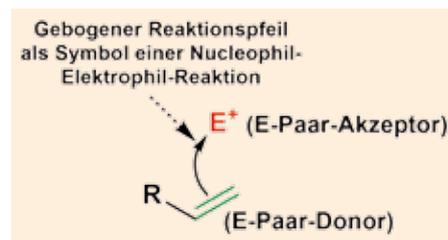


Abb. 2: Donor-Akzeptor- bzw. Nucleophil-Elektrophil-Wechselwirkung.

der Addition von Brønsted-Säuren an Alkene *Carbenium-Ionen* als reaktive Zwischenstufen die zentrale Rolle zum Detailverständnis des *Reaktionsverlaufs* und der Selektivität [7, 8]. Carbenium-Ionen können auch hier als Zwischenstufen in geeigneten Modellexperimenten erzeugt und beobachtet werden. Aus ihrer Bildung ist insbesondere abzuleiten, dass der erste Schritt einer elektrophilen Addition die *Addition* des *Elektrophils* sein muss. Lernende können und sollten hier mit der Frage konfrontiert werden, welcher Partner bei dieser Elementarreaktion welche Rolle übernimmt. Es ist für sie ableitbar, dass ein H^+ -Ion oder bei vergleichbaren Reaktionen ein anderes positiv geladenes oder polarisiertes Teilchen als *Elektrophil* reagieren muss, während das π -Orbital (bzw. das Alken) als *nucleophiles* Zentrum in Erscheinung tritt. Damit wird an diesem Beispiel eine Grundbetrachtung und -klärung vollzogen, die bei mechanistischen Deutungen organisch-chemischer Reaktionen immer wieder aufgegriffen werden kann und sollte, damit sie für Lernende zur Lösung neuer Fragen zur Verfügung steht (Abb. 2).

Ferner ist hier von Bedeutung, dass an diesem Beispiel die so wichtige Pfeilschreibweise für Elektronenpaar-Verschiebungen bei organisch-chemischen Reaktionen angewendet werden kann: Gebogene Pfeile „starten“ immer am nucleophilen Zentrum und „enden“ mit ihrer Pfeilspitze immer am elektrophilen Zentrum.

2.5 Carbeniumionen – auch hier Schlüsselstrukturen

Mit der Erzeugung eines Carbenium-Ions tritt eine neue, hoch interessante Struktur bei dieser Reaktion auf, die eine intensive Betrachtung verdient. Mit den Schülern ist im Detail zu thematisieren, welche (stabilisierenden) Faktoren dafür verantwortlich sind, dass solche Strukturen, die am Kohlenstoffatom ein *Elektronensextett* und eine *positive Ladung* aufweisen, überhaupt existieren können.

Unser experimenteller Ansatz gibt insofern eine Antwort hierauf, weil aus den

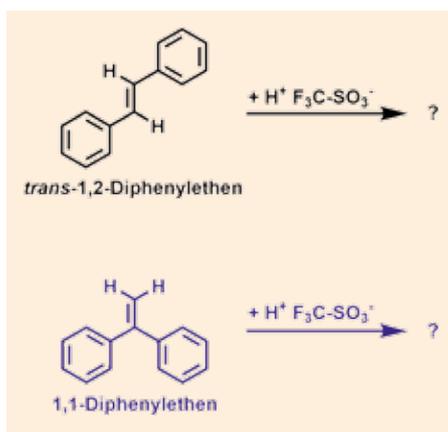


Abb. 3: Konstitutionsisomere Edukte.

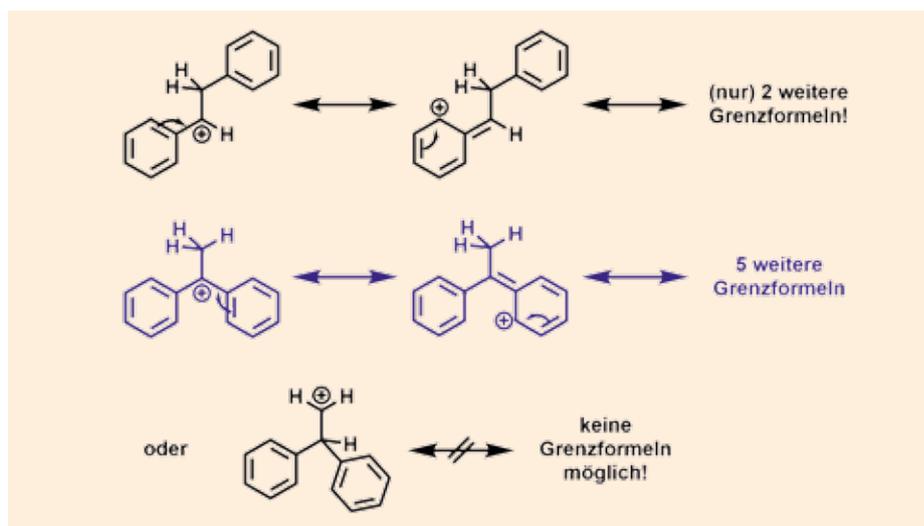


Abb. 4: Mögliche Anzahl von Grenzformeln alternativer Carbenium-Ionen.

gewählten käuflichen Alken-Vorläufern unter geeigneten Bedingungen gut stabilisierte und langlebige Carbenium-Ionen erzeugt werden und diese auch mit schulischen Mitteln untersucht werden können: die zweifach Phenylsubstituierten Ethen-Derivate 1,1-Diphenylethen und *trans*-1,2-Diphenylethen (Abb. 3).

Als Brønsted-Säure wurde gezielt eine solche ausgewählt, die nach Abgabe des Protons ein nichtnucleophiles Anion hinterlässt: Trifluormethansulfonsäure: Damit werden die entstehenden, gut stabilisierten und vor allem auch farbigen Carbenium-Ionen in einem inerten Lösungsmittel wie Dichlormethan am Weiterreagieren gehindert. Die zweischrittige elektrophile Additionsreaktion wird sozusagen auf der ersten Stufe „angehalten“. Es muss allerdings durch die Reaktions-

führung Sorge dafür getragen werden, dass die Carbenium-Ionen-Bildung rasch und vor allem quantitativ erfolgt, damit nicht Carbenium-Ionen mit noch nicht protonierten Edukt-Molekülen reagieren und es so zu ungewollten Oligomerisationsreaktionen kommt. Aus didaktischer Sicht sehr spannend ist am gewählten Edukt-Paar, dass *trans*-1,2-Diphenylethen unabhängig von der Position der Protonierung nur ein Carbenium-Ion bilden kann, während es bei 1,1-Diphenylethen zwei Positionen und damit auch zwei Möglichkeiten gibt. Dies gibt Anlass, mit den Schülern gemeinsam darüber nachzudenken, wie die denkbaren Carbenium-Ionen stabilisiert sind, und welches das besser stabilisierte ist. Das Formulieren al-

ler Resonanzformeln lässt den Schluss zu, dass – ausgehend von 1,1-Diphenylethen – dasjenige am stabilsten sein muss, dessen Sextett-Kohlenstoff-Atom bzw. kationisches Zentrum doppelt Phenylsubstituiert ist (Abb. 5 Mitte), weil nur auf diese Weise weitere sechs Grenzformeln möglich sind, die die Stabilität dieses Teilchens repräsentieren. Das alternative primäre Carbenium-Ion (Abb. 4 unten) ist demgegenüber nicht resonanzstabilisiert. Das aus *trans*-1,2-Diphenylethen gebildete einzig mögliche Carbenium-Ion ist insgesamt durch vier Grenzformeln zu beschreiben (Abb. 4 oben) und damit weniger gut stabilisiert als das mittlere (mit insgesamt sieben Grenzformeln).

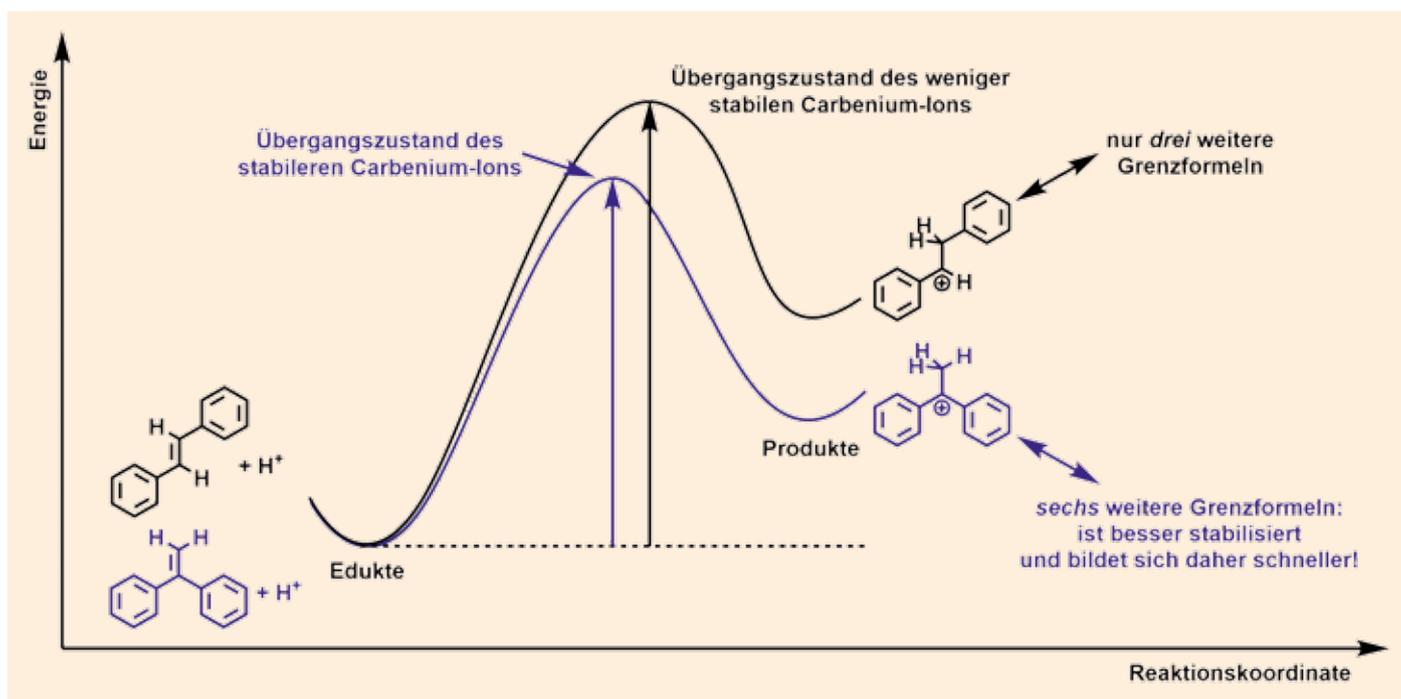


Abb. 5: Anwendung des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips und des Hammond-Postulats: Energiediagramm für konkurrierende Protonierungen von Doppelbindungen.

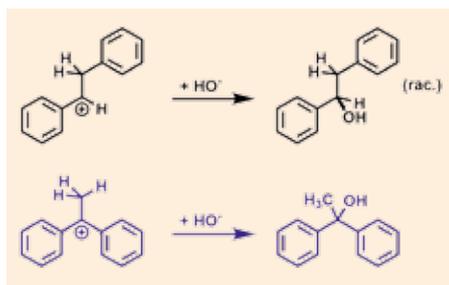


Abb. 6: Schritt 2 der Additionsreaktionen.

2.3 Strukturstabilitäten und relative Energien mit Reaktionsgeschwindigkeiten korrelieren

Wie bei allen kinetisch kontrollierten organisch-chemischen Reaktionen können und sollten auch hier die Aussagen des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips sowie des Hammond-Postulats Anwendung finden. Verkürzt ausgedrückt lassen diese Prinzipien den Schluss zu, dass sich stabilere Teilchen in miteinander vergleichbaren, kinetisch-kontrollierten Reaktionen schneller bilden als weniger stabile (näheres dazu [7, 8]). Für das ausgewählte Edukt-Paar bedeutet dies, dass die Protonierung und auch jeder Angriff eines anderen Elektrophils an 1,1-Diphenylethen schneller verlaufen sollte als der entsprechende Angriff an *trans*-1,2-Diphenylethen (Abb. 5). Mit diesem Vergleich der elektrophilen Addition an konstitutionsisomere Alkene ist an einem experimentell in der Schule zugänglichen Beispiel der so wichtige Zusammenhang zwischen Struktur-Stabilitäten und Reaktionskinetiken neu zu erarbeiten oder auch erneut anzuwenden [7, 8]. Zugleich wird damit die Begründung der so genannten Markovnikov-Regel möglich. Diese sagt zwar korrekt, aber wenig erklärend voraus, dass bei der Addition von Brønsted-Säuren an Doppelbindungen das Proton an das „Wasserstoffreichere“ Kohlenstoffatom übertragen wird. Das Kennenlernen des Sachverhalts als formalen Merksatz ist für Lernende allerdings nicht besonders nützlich, wenn es nicht zugleich mit der Analyse der Ursachen verknüpft wird.

Den Abschluss der auf der Stufe der Carbeniumionen „angehaltenen“ Addition von H-OH an Alkene bildet die Zugabe von einem Äquivalent Hydroxid zum jeweiligen Reaktionsgemisch (Abb. 6) [6].

Erwartungsgemäß führt die Zugabe einer äquimolaren Menge einer KOH-Lösung zu den über mehrere Stunden stabilen Carbeniumion-Lösungen in beiden Fällen zur sofortigen Entfärbung, sodass auf diese Weise eine Gesamtreaktion (bestehend aus der Addition von H⁺ und anschließend

von HO⁻ erkennbar abgeschlossen werden kann und damit die „erzwungene“ Zweischrittigkeit der Addition von Brønsted-Säuren an Alkene auch für Schüler beobachtbar und verstehbar wird.

2.7 Additionsreaktion und β -Eliminierung: potentielle organische Gleichgewichtsreaktionen

Eine mit elektrophilen Additionsreaktionen an Alkene verbundene didaktische Chance ist der Sachverhalt, dass β -Eliminierungen an Halogenalkanen die Rückreaktionen zu diesen Additionen darstellen und zudem Additionen und β -Eliminierungen chemische Gleichgewichtsreaktionen sein können. Dieser, auch bei vielen industriellen Prozessen wichtige Sachverhalt beinhaltet für Lernende die Möglichkeit, die grundsätzliche Reversibilität chemischer Reaktionen und deren thermodynamische Grundlagen zu verstehen. Während Additionsreaktionen enthalpisch begünstigt sind, sind β -Eliminierungen enthalpisch ungünstig, profitieren aber von einer positiven Entropie, die mit steigenden Temperaturen umso bedeutsamer wird. Für Lernende ist es hilfreich, solchen Gleichgewichten zu begegnen und sich des Zusammenhangs der wichtigsten thermodynamischen Größen, der Reaktionsenthalpie und entropie bewusst zu werden.

3 Experimente

Bei der Ausarbeitung der hier vorgestellten Experimente haben wir Wert darauf gelegt, dass sie auch unter nicht ganz optimalen Bedingungen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Ferner war uns wichtig, mit NMR-Methoden abzusichern, dass die Leitfähigkeit der Reaktionslösungen in allen Fällen tatsächlich auf die Bildung der Carbenium-Ionen zurück zu führen ist und nicht auf etwaige Nebenprodukte, Lösungsmittelverunreinigungen etc. Die Kosten pro Versuch sind nicht gering, liegen aber im Rahmen von finanziellen schulischen Möglichkeiten, da man nur sehr geringe Stoffmengen benötigt. Überdies sind die Experimente in ihrer Handhabung unbedenklich und daher unter Beachtung der allgemeinen Standards für Laborarbeit (Abzug, Schutzbrille, -kittel, -handschuhe) als Schülerversuche in der Oberstufe geeignet. Alle Reaktionslösungen können neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

3.1 Reaktions- und Messapparatur

Zunächst wird eine Reaktions- bzw. Messapparatur aufgebaut, wie wir sie bereits an anderer Stelle beschrieben haben (Abb. 7) [7]:

Die Apparatur besteht aus einem 50 mL-Dreihalskolben, dessen mittlere NS29-Öffnung mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden

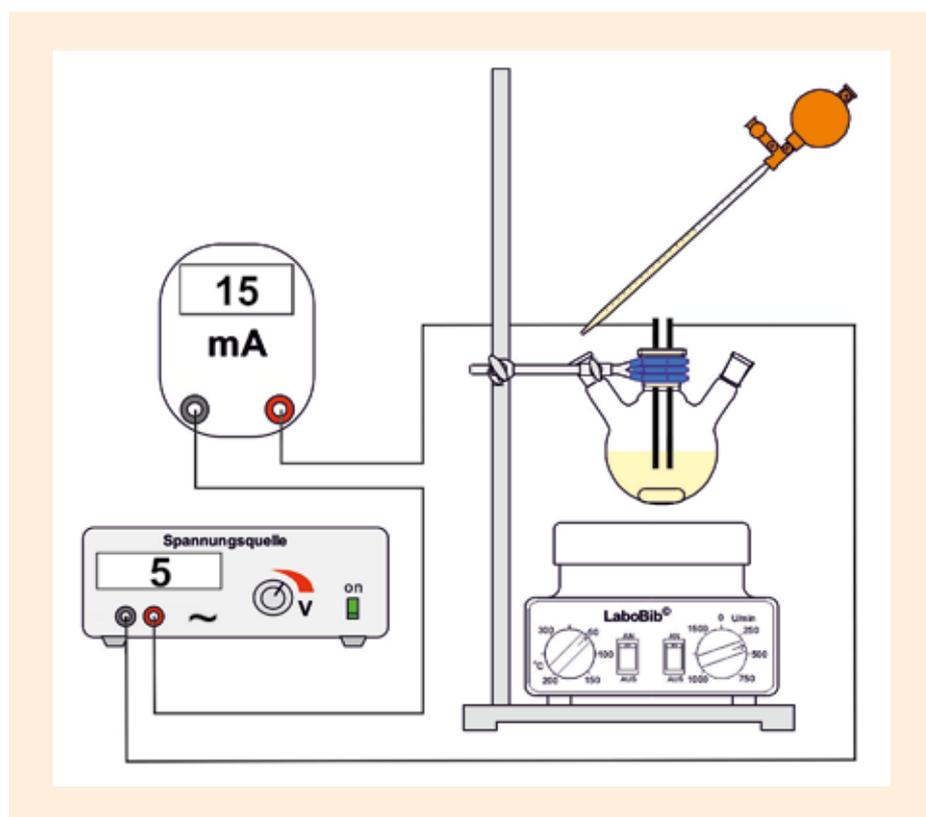


Abb. 7: Versuchsaufbau.

kann. Die seitlichen Öffnungen ermöglichen die spätere Zugabe weiterer Reaktanden. Die Bohrungen sind so dimensioniert, dass passende Elektroden aus Edelstahl oder Graphit durch sie hindurch gesteckt werden können, zugleich aber in konstantem, geringem Abstand zueinander fixiert sind. Beide Elektrodenmaterialien weisen einen gewissen „Memory-Effekt“ auf und müssen nach jeder Versuchsdurchführung sorgfältig gereinigt werden, damit keine Verunreinigungen die Reaktionsergebnisse beeinflussen. Wichtig ist, dass beim Aufsetzen des Stopfens die beiden Elektroden möglichst weit in den Kolben hineinragen, ohne dabei jedoch das Magnetrührstäbchen am Boden des Kolbens zu berühren. Anschließend werden die beiden Elektroden mittels Krokodilklemmen mit einem Trafo und einem Ampèremeter in Reihe geschaltet. Es wird nun eine Wechselspannung von 5 V angelegt und das Ampèremeter auf eine der kleinstmöglichen Einheiten eingestellt, in diesem Falle 0,3-1 mA Wechselstrom.

Die elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösungen kann alternativ auch mit einem Chemophon [9] gemessen werden, das zuverlässige qualitative Ergebnisse liefert.

3.2 Durchführung der Reaktion

Zunächst werden Stammlösungen der Reaktanden angesetzt. Dazu wird jeweils 1 mmol Reaktand in 100 mL Dichlormethan gelöst: 0,08 mL Trifluormethansulfonsäure, 0,17 mL 1,1-Diphenylethen, 180 mg *trans*-1,2-Diphenylethen. Diese Lösungen sollten möglichst frisch angesetzt werden, sie können aber auch wenige Tage im Kühlschrank aufbewahrt werden. Zudem wird noch eine ethanolische KOH-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) angesetzt. Dazu werden 0,11 g KOH in 50 mL Ethanol gelöst.

Die Stromquelle wird nun eingeschaltet und die Anzeige des Ampèremeter während der gesamten Durchführung beobachtet. Zunächst werden im Reaktionskolben 10 mL der Trifluormethansulfonsäure-Lösung vorgelegt und anschließend 10 mL der 1,1-Diphenylethen-Lösung mit einer Vollpipette schnell hinzugefügt. Nach etwa 1 min wird mit einer 3 mL-Einmalspritze langsam so lange ethanolische KOH-Lösung hinzugegeben, bis die Leitfähigkeit ein Minimum erreicht hat. Anschließend wird die gleiche Reaktion mit *trans*-1,2-Diphenylethen wiederholt.

In einer alternativen Versuchsdurchführung kann die Addition von Chlorid-Ionen an das Carbenium-Ion durchgeführt werden. Dazu werden 0,08 mg Lithiumchlorid

in Tetrahydrofuran gelöst und diese dann im zweiten Reaktionsschritt – anstatt der KOH-Lösung – tropfenweise mit einer Einmalspritze hinzugefügt.

3.3 Beobachtungen

Die Trifluormethansulfonsäure-Lösung ist nahezu farblos und weist bei unserem Aufbau eine sehr geringe Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ (gemessen: 0,065 mA) auf. Bei Zugabe der 1,1-Diphenylethen-Lösung verfärbt sich die Reaktionslösung binnen 510 s über gelb bis hin zu tiefgrün. Innerhalb dieses Zeitraums steigt auch die Leitfähigkeit auf etwa $1 \cdot 10^{-4} \text{ S}$ (gemessen: 0,5 mA) an. Nach der langsamen Zugabe von 0,2 mL ethanolischer KOH-Lösung hat die Leitfähigkeit wieder ihren Ausgangswert erreicht, und die Färbung der Lösung ist ebenfalls wieder verschwunden. Bei der Durchführung des analogen Versuchs mit *trans*-1,2-Diphenylethen werden deutlich niedrigere Absolutwerte der Leitfähigkeit erreicht. Hier steigt die Leitfähigkeit über einen Zeitraum von etwa 45 s nur von $2 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ (gemessen 0,065 mA) auf $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ (gemessen: 0,08 mA) an. Nach der Zugabe von etwa 0,1 mL ethanolischer KOH-Lösung ist die Ausgangsleitfähigkeit wieder erreicht. Auch die Färbung der Lösung verändert sich in diesem Zeitraum von farblos zu gelb; nach Versetzen mit Hydroxid-Ionen wird die Lösung wieder farblos. Wird noch etwas mehr Hydroxid-Lösung zum Reaktionsgemisch hinzugefügt, so steigt die Leitfähigkeit erneut an, was auf die überschüssigen Hydroxid-Ionen zurückzuführen ist.

Die alternative Versuchsdurchführung mit LiCl ergibt genau dieselben Ergebnisse. Allerdings müssen bei der 1,1-Diphenylethen-Lösung 0,5 mL LiCl-Lösung hinzugefügt werden, bei der *trans*-1,2-Diphenylethen-Lösung nur 0,3 mL.

4 Fazit und Ausblick

Mit der gezielten Zweischrittigkeit der elektrophilen Addition von H-OH bzw. H-Cl an Alkene ist es möglich, die intermediär entstehenden und für die Kinetik maßgeblichen langlebigen Carbeniumionen als die reaktiven Zwischenstufen anhand ihrer Farbigekeit sichtbar zu machen. Ferner kann ihre Bildung und ihr Abreagieren durch Leitfähigkeitsmessungen belegt werden. Das Setup von Konkurrenzreaktionen konstitutions-isomerer Alkene ermöglicht es, Vorhersagen über die Reaktionsgeschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zu treffen, indem unter Anwendung der Aussagen des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips und des Ham-

mond-Postulats aus der relativen Stabilität der Carbeniumionen auf ihre Bildungsgeschwindigkeit geschlossen werden kann. Damit gelingt es, das Struktur-Eigenschafts-Konzept, das Donor-Akzeptor-Konzept, das Energie-Konzept und das Konzept des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit Verständnis schaffend miteinander zu verknüpfen und für neue Gegenstände verfügbar zu machen. Das dadurch zu erwerbende Grundverständnis für den Zusammenhang von Strukturstabilität(en) einerseits und Reaktionskinetik(en) andererseits kann von Lernenden bei für sie neuen kinetisch-kontrollierten Reaktionen mit reaktiven Zwischenstufen, wie z. B. elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen, ertragreich angewendet werden. ■

Literatur

- [1] W. Jansen, T. Petersen, R. Peper, Ethen – ein experimentelles Unterrichtskonzept. PdN-Ch 12, S. 363–371 (1980)
- [2] s. z. B. H. Huntemann et al., „Das Auto heute und morgen“ – Eine experimentelle Unterrichtskonzeption im Rahmen von Chemie im Kontext. PdN-ChiS, 49(8), S. 22–29 (2000)
- [3] H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie. 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2007
- [4] W. Jansen, Vom Ethen und Propen zu Aldehyden, Ketonen und Säuren. Technische Synthesen im Schulversuch. NiU-/P/C 3, S. 98–103 (1981)
- [5] R. Demuth, B. Ralle, I. Parchmann, Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. CHEMKON 12 (2), S. 55–60 (2005)
- [6] H. Seitz, Die Addition von Wasser an Alkene – „Säurekatalysierte Hydratisierung“ und Hydroxy-mercurierung. PdNCh 33 (2), S. 40–45 (1984)
- [7] C. Schmitt, O. Wißner, M. Schween, Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen. (Experimenteller) Zugang zu einem tiefergehenden Verständnis organischer Reaktionen. CHEMKON 20 (2), S. 5965 (2013)
- [8] N. Vorwerk, C. Schmitt, M. Schween, Elektrophile Substitutionsreaktionen an Aromaten verstehen – σ -Komplexe als (experimentelle) Schlüsselstrukturen. Zur Publikation in CHEMKON angenommen (2014)
- [9] C. Otzen, L. Lehmann, H. Bauer, Das Chemophon – Leitfähigkeitsmessungen einmal anders. PdN-Ch 39 (7), S. 13–23 (1990)

Anschrift des Verfassers

Dr. Michael Schween
 Fachbereich Chemie
 Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg,
 E-Mail: schweenm@staff.uni-marburg.de