

Bis jetzt haben wir die Gesamtreaktionsgleichungen von Additionsreaktionen kennen gelernt. Wir kennen die Ausgangsstoffe und die Produkte der Reaktion. Hier werden wir jetzt erklären, wie die Reaktion mechanistisch auf Molekülebene abläuft. Wir wollen also den **Reaktionsmechanismus** beschreiben. Gemeinsames Merkmal elektrophiler Additionen ist, dass die Reaktion durch den Angriff eines elektronenliebenden Teilchens, des **Elektrophils**, an die Doppel- oder Dreifachbindung eingeleitet wird.

Beispiel: Elektrophile Addition von Halogenen an die C=C-Doppelbindung

1. Ergänzen Sie nach dem Lesen des Textes in der Abb. 1 an den Atomen  $\delta^+$  und  $\delta^-$ . Deuten Sie mit Pfeilen an, wie Bindungen gespalten werden und wo welche entstehen.

Molekulare Halogene können in einem zweistufigen Mechanismus an die Doppelbindung von Alkenen addiert werden. Zuerst nähert sich das Halogenmolekül, beispielsweise ein  $\text{Br}_2$ -Molekül der großen Elektronenwolke der Doppelbindung des Alkens an. Solche Teilchen, die an einem Ort mit großem Elektronenüberschuss angreifen, nennt man **Elektrophile**. Der Angriff führt zu einer Wechselwirkung, in der das Halogenmolekül polarisiert wird. Damit ist gemeint, dass sich die Ladungsdichte im Brommolekül, insbesondere die des bindenden Elektronenpaares, verlagert. Da sich die Ladungsdichten der Doppelbindung und die des Broms gegenseitig abstoßen, verschiebt sich die Ladung im Brommolekül zu dem weiter entfernten Bromatom. Dieses ist dann negativ polarisiert, trägt also eine negative Partialladung ( $\delta^-$ ). Das andere Bromatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Doppelbindung ist positiv polarisiert. Durch die C=C-Doppelbindung wird also ein Dipol induziert, ähnlich wie bei der Ausbildung von van-der-Waals-Kräften. Die Polarisierung des Brom-Moleküls ist so stark, dass es schlussendlich zu einer Bindungsspaltung zwischen den Bromatomen kommt. Die Spaltung ist dabei **heterolytisch**, das heißt, *ungleichmäßig*: Die beiden Bindungselektronen finden sich anschließend nur bei einem der beiden entstehenden Atome, beim Bromidion ( $\text{Br}^-$ ). Gleichzeitig mit der heterolytischen Bindungsbruch bildet sich ein kurzlebige reaktive Zwischenstufe aus, das cyclische **Bromonium-Ion**. Das Bromatom des Rings trägt jetzt nicht mehr nur eine Teilladung, sondern eine ganze positive Formalladung. Hiervor kann man sich durch Zählen der Außenelektronen überzeugen. Die Bindung zwischen den C-Atomen und dem Brom-Atom ist aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz ohnehin polar. Durch die positive Ladung des Brom-Atoms werden die Ladungsdichten der Bindungen noch weiter in Richtung Brom gezogen. Die beiden C-Atome tragen deshalb eine relativ große positive Partialladung. Das Bromid-Ion kann dort bevorzugt angreifen, denn es ist negativ geladen und kann Ladungsdichte für die Bildung von Bindungen zur Verfügung stellen. Es hat also **nucleophile** Eigenschaften (= „kernliebend“, meint positive Ladung bevorzugend). Der *nucleophile Angriff* auf das Bromonium-Ion erfolgt von der Rückseite. Während der Ausbildung der neuen Bindung zwischen dem Bromid-Ion und einem der C-Atome, wird die Bindung zum anderen Br-Atom gelöst. Es bildet sich das 1,2-Dibromethan.

In Kurzschreibweise und für Alkene verallgemeinernd lautet der Mechanismus also:

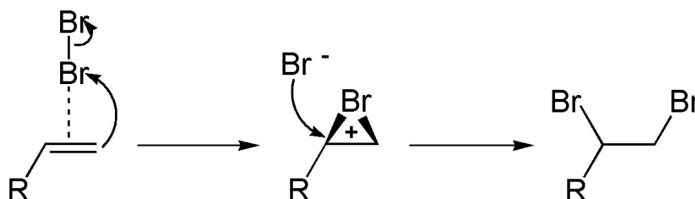


Abb. 2: Mechanismus der Bromierung eines Alkens. (Quelle: www.commonswiki.de Autor: Eschenmoser)

2. Bei welchem Mechanismus kommt es zur homolytischen Bindungsspaltung von  $\text{Br}_2$ ? Notieren Sie die Reaktionsgleichung.
3. [Mit Lehrkraft]: Der elektrophilen Angriff bei der Addition von Halogenwasserstoffen führt zur Protonierung des Alkens. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.

Lernvideo zum Mechanismus:  
<https://youtu.be/l6YfuLAgo5Q>

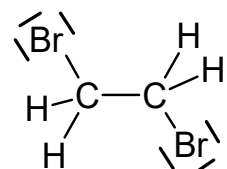
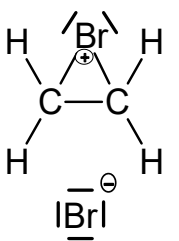
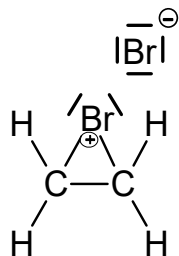
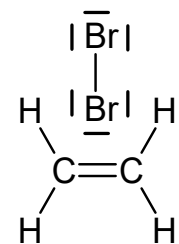
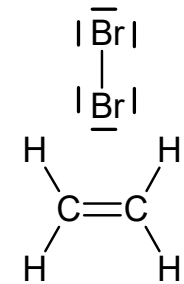


Abb. 1: Momentaufnahmen des Mechanismus. (Quelle: eigenes Werk)