Chemisches Denken lernen

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie

Chemisches Denken lernen

Entwicklung experimentgestützter Lerngelegenheiten zur Förderung prozessorientierter und konzeptbasierter Erklärungsstrategien zu Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie bei angehenden Lehrkräften

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Andreas Robert Trabert
geboren am 18. Oktober 1985 in Fulda

Erstgutachter: **Prof. Dr. Michael Schween**
Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie

Zweitgutachterin: **Prof. Dr. Nicole Graulich**
Justus-Liebig-Universität Gießen
Institut für Didaktik der Chemie

Marburg, den 24. August 2019

Impressum

A. Trabert, *Chemisches Denken lernen – Entwicklung experimentgestützter Lerngelegenheiten zur Förderung prozessorientierter und konzeptbasierter Erklärungsstrategien zu Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie bei angehenden Lehrkräften*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2019**.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 16. Oktober 2019 als Dissertation angenommen.

Datum der Einreichung: 24. August 2019
Datum der Disputation: 16. Oktober 2019
Hochschulkennziffer: 1180

Let's teach how we think instead of what we know

Vicente Talanquer & John Pollard

Zusammenfassung

Die Denkweisen der Organischen Chemie sind auf die Analyse, Erklärung und Vorhersage von Reaktionsmechanismen ausgerichtet, die entlang prozessorientierter und konzeptbasierter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien erfolgen. In einzigartiger Weise bieten sie die Chance, eine Vielfalt von Reaktionen auf wenige elementare Prinzipien zurückzuführen und davon ausgehend progressiv neues Wissen zu erschließen. Das Erlernen entsprechender Denkweisen und deren künftiger Vermittlung stellt jedoch Ansprüche an die Ausbildung angehender Lehrkräfte, denen klassische Formate der universitären Lehrerbildung bislang kaum gerecht werden.

Diese Dissertation legt die Entwicklung neuer Lerngelegenheiten sowie eines weiterführenden Lehrkonzepts dar, die Studierenden des gymnasialen Lehramts einen strukturierten Zugang zur kausalen Erklärung von Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie und zur darauf gestützten Planung, Durchführung und Reflexion verständnisorientierten Unterrichts eröffnen. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Charakteristika des Erkenntnisgewinns und der Erkenntnisanwendung, der Prozess individueller Wissenskonstruktion und die Ansätze neuartiger Lehrkonzepte gerahmt, vernetzt und zur Konzeption dreier Lerngelegenheiten sowie eines Lehrkonzepts herangezogen. Die Lerngelegenheiten erschließen grundlegende Reaktionsmuster und Fachkonzepte anhand neuartiger Problemstellungen, die mittels defizitärer Strategien nicht zufriedenstellend lösbar sind, und fokussieren jeweils ein Merkmal fachgerechter Denkweisen der Organischen Chemie. Sie erlauben die schrittweise prozessorientierte Erarbeitung des Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse, die darauf aufbauende konzeptbasierte Differenzierung elektronischer Substituenteneffekte und die Erklärung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung durch Enolate über den Transfer erworbenen Wissens in einen neuen reaktionsmechanistischen Kontext. Die Reaktionssysteme der Lerngelegenheiten sind so angelegt, dass sie die plausible Erklärung der Reaktionen durch die Vernetzung strukturtheoretischer Erkenntnisse und experimenteller Evidenz in einer Weise ermöglichen, die den erkenntnistheoretischen, lernpsychologischen und konzeptionellen Ansprüchen an eine zeitgemäße Didaktik der Organischen Chemie gerecht wird. Jede Lerngelegenheit bietet hierzu eine vollständige Infrastruktur, die einen unmittelbaren analytischen Zugang zu Informationen über den jeweiligen Reaktionsverlauf anhand einfach zu ermittelnder Indizien eröffnet. Die Lerngelegenheiten sind bezüglich der Reaktionsmuster, zugehöriger Fachkonzepte und verwendeter Analyseverfahren kohärent gestaltet und erlauben den systematischen Aufbau eines Repertoires tragfähiger prozessorientierter und konzeptbasierter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien. Das Lehrkonzept wurde in Form der konsekutiven Module ProfiWerk und PraxisLab Chemie umgesetzt, die fortgeschrittene Studierende zur eigenstän-

digen Gestaltung verständnisorientierter Lerngelegenheiten und darauf begründeten Unterrichts befähigen. Die Module bieten geeignete fachspezifische Formate für den Erwerb fachgerechter Denkweisen und deren Vermittlung entlang eines kontinuierlichen Übergangs von der universitären Bildung hin zum unterrichtlichen Handeln, die in einen fächerübergreifenden konzeptionellen und curricularen Ansatz zur kohärenten Professionalisierung angehender Lehrkräfte integriert sind.

Die Forschungsergebnisse sind in fünf Publikationen dargelegt und werden durch die Ergebnisse kooperativer Forschungsaktivitäten ergänzt, die in zwei weiteren Publikationen aufgeführt sind. Die zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse zeigt die Vorteile der entwickelten Lerngelegenheiten und des Lehrkonzepts gegenüber klassischen Formaten auf, die insbesondere im innovativen Charakter der gewählten Problemstellungen, dem einfachen, unmittelbaren und zuverlässigen Zugang zu experimenteller Evidenz und der spezifischen Ausrichtung auf die Rahmenbedingungen der universitären Lehrerbildung begründet liegen. In der Zusammenführung schaffen die Entwicklungen eine Grundlage zur Etablierung neuer Lernumgebungen im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien, die an zeitgemäße hochschuldidaktische Konzepte anschlussfähig sind und einen geordneten Aufbau umfangreicher vernetzter Wissensstrukturen in der Organischen Chemie ermöglichen. Zugleich eröffnen sie vielfältige Perspektiven für zukünftige Forschungsaktivitäten zur Erweiterung der Lerngelegenheiten und des Lehrkonzepts, der Entwicklung neuer Lerngelegenheiten und der Evaluation der Wirksamkeit des didaktischen Ansatzes, auf die abschließend ein Ausblick gegeben wird.

Abstract

Chemical thinking in organic chemistry is focused on analyzing, explaining and proposing reaction mechanisms by applying process-oriented and concept-based problem-solving and explanation strategies. This way of thinking uniquely allows to reduce an extensive variety of reactions to a few elementary principles and to utilize these principles for further knowledge acquisition. However, learning and following teaching of such skills demands high standards of pre-service teachers' education, which are often not met by conventional educational approaches.

This dissertation presents the design of new learning opportunities and a subsequent teacher training concept, which provide possibilities for pre-service teachers to learn causal reasoning about reaction mechanisms and crosscutting concepts of organic chemistry and to apply acquired skills on planning meaningful lessons. For this purpose, a theoretical framework based on the characteristics of epistemic practice, the process of knowledge construction and novel educational approaches in organic chemistry was developed and used to conceptualize three new learning opportunities and a teacher training concept. The learning opportunities make essential patterns of reactivity and core concepts accessible in the context of novel problem-solving tasks, which cannot be resolved by use of superficial approaches. Each learning opportunity emphasizes one specific attribute of chemical thinking in organic chemistry. They enable stepwise process-oriented proposition of the reaction mechanism of alkaline ester hydrolysis, subsequent concept-based differentiation of electronic substituent effects and explanation of enolate-induced carbon-carbon bond formation via transferring acquired knowledge to a new mechanistic context. The learning opportunities' reaction systems are designed to foster construction of sound explanations by linking mechanistic reasoning with evidence in a way that meets epistemological, psychological and conceptual requirements of contemporary organic chemistry education. Each reaction system allows direct tracing of the course of a particular reaction employing straightforwardly ascertainable experimental data. By being designed coherently regarding patterns of reactivity, related concepts and applied analytical methods, the learning opportunities facilitate systematic construction of a repertoire of sound process-oriented and concept-based problem-solving and explanation strategies. The subsquent teacher training concept was implemented in two consecutive seminaries for advanced pre-service teachers named ProfiWerk and PraxisLab Chemie, which explicate the approach of designing meaningful learning opportunities and lessons along the transition from university education to practical teaching experience. Both seminaries provide subject-specific exercises for learning and teaching chemical thinking skills on a superordinate level, which are embedded in an

interdisciplinary conceptual and curricular approach to coherent pre-service teachers' professionalization.

Results are listed in five publications, which are complemented by two further publications covering results of cooperative research activities. The integrative discussion of results points out advantages of the new designed learning opportunities and teacher training concept over conventional approaches, which are particularly the innovative character of problem-solving tasks, the straightforward but reliable access to evidence and the scope adapted to the specific requirements of German pre-service teachers' education. Conclusiveley, these findings provide a basis for implementing new learning environments in pre-service chemistry teachers' education, which are compatible to novel educational approaches and facilitate construction of comprehensive knowledge structures in organic chemistry. Furthermore, implications for future research derive from this work, which include further enhancement of the learning opportunities and the teacher training concept, design of new learning opportunities and evaluation of the educational approach.

Dank

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Schween für die Vergabe des Themas, die exzellente Betreuung und die abschließende Erstbegutachtung meiner Dissertation. Dem wissenschaftlichen Dialog mit ihm sind zahlreiche Ideen entsprungen, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Zugleich hat mir seine Herangehensweise an reaktionsmechanistische Problemstellungen und zugehörige Vermittlungsprozesse eine neue Sicht auf die Organische Chemie und ihre Didaktik eröffnet und so die vergangenen Jahre zu einer spannenden, inspirierenden und unvergesslichen Zeit gemacht. Prof. Dr. Nicole Graulich danke ich für den kontinuierlichen wissenschaftlichen Austausch, neue Impulse für meine Forschung und die Zweitbegutachtung meiner Dissertation. Prof. Dr. Richard Göttlich und Prof. Dr. Bernhard Neumüller sei Dank für ihr Mitwirken in der Prüfungskommission ausgesprochen.

Allen Mitgliedern der AG Schween danke ich für die gute Zusammenarbeit in einem stets angenehmen Arbeitsklima. Zuvorderst gilt dieser Dank Catharina Schmitt und Philipp Lindenstruth für die großartige gemeinsame Zeit. Wir waren ein tolles Team! Den Staatsexamenskandidaten Johannes Traud, Florian Eckert und Dominique Bullert sei für grundlegende Vorarbeiten gedankt, die in die Entwicklung der Reaktionssysteme eingeflossen sind. Hans-Joachim Emmerich, M. Sc. danke ich für die Reproduktion und kritische Prüfung der Reaktionen sowie seinen unermüdlichen Einsatz als studentische Hilfskraft.

Des Weiteren gilt mein Dank allen Mitgliedern des Fachbereichs Chemie, die mit ihrer Hilfe meine Forschung unterstützt haben. Dr. Xiulan Xie und Cornelia Mischke danke ich für fachkundigen Rat im Rahmen der NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionen und die Aufnahme zahlreicher Spektren. Prof. Dr. Robert Berger sei für seine Bereitschaft gedankt, die Reaktionen aus der Perspektive der Theoretischen Chemie zu diskutieren. Den in der Lehramtsausbildung tätigen Kolleginnen und Kollegen sowie dem Team des Chemikum Marburg e. V. gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit. Den Studierenden des Lehramtsstudiengangs Chemie danke ich für ihre Bereitschaft zur Teilnahme an der Erprobung der Lerngelegenheiten und des Lehrkonzepts.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gilt Dank für die finanzielle Förderung im Rahmen des Qualitätspakts Lehre (Förderkennzeichen 01PL12037) und der Qualitätsoffensive Lehrerbildung (Förderkennzeichen 01JA1504).

Schlussendlich danke ich meiner Familie und allen Freunden, die meinen Weg bis hierhin begleitet haben. Dass ich ihn stets mit nach vorne gerichtetem Blick beschreiten konnte, liegt an zwei Menschen, die mir unentwegt den Rücken freigehalten haben – meinen Eltern Paul-Otto und Andrea Trabert. Danke.

Inhalt

I Allgemeiner Teil **1**

1 Einleitung **3**

2 Theoretische Rahmung **9**
2.1 Erkenntnisgewinn und Erkenntnisanwendung in der Organischen Chemie 9
2.2 Individueller Wissenserwerb in der Organischen Chemie 12
2.3 Neuartige Lehrkonzepte in der Organischen Chemie 14

3 Konzeption **17**
3.1 Forschungsfragen und grundlegende Konzeption 17
3.2 Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse 19
3.3 Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte 23
3.4 Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen 30
3.5 Lehrkonzept zu ProfiWerk und PraxisLab Chemie 34

II Kumulativer Teil **39**

4 Ergebnisse **41**
4.1 Publikation 1: »Von der Reaktion zum Mechanismus – Reaktionswege konzeptbasiert erschließen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. Addition, Eliminierung und Säure-Base-Reaktion« 43
4.2 Publikation 2: »Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Entwicklung eines konzeptbasierten Zugangs durch Inventing with Contrasting Cases am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse« . . . 53
4.3 Publikation 3: »Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Zusätzliche Contrasting Cases für eine differenzierte Betrachtung am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse« 65
4.4 Publikation 4: »Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen« 79
4.5 Publikation 5: »ProfiWerk und PraxisLab Chemie – Hochschuldidaktische Innovationen zur kohärenten Professionalisierung angehender Gymnasiallehrkräfte im Rahmen des Projekts ProPraxis« 89

5 Ergebnisse weiterer Forschungsaktivitäten **107**
5.1 Publikation 6: »S_N2-Konkurrenzreaktionen: Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte« 109
5.2 Publikation 7: »Wie wirkt sterische Hinderung? – Experimenteller Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Halogenalkane in konkurrierenden S_N2-Reaktionen« 117

III Schluss **127**

6 Diskussion **129**

7 Fazit und Ausblick **133**

IV Anhang **137**

A Versuchsvorschriften **139**
A.1 Versuchsvorschriften zu Publikation 1 141
A.2 Versuchsvorschriften zu Publikation 2 147
A.3 Versuchsvorschriften zu Publikation 3 153
A.4 Versuchsvorschriften zu Publikation 4 165
A.5 Vorschriften zum Messen, Aufzeichnen und Auswerten 169

B Chemikalien **175**
B.1 Chemikalien zu Publikation 1 177
B.2 Chemikalien zu Publikation 2 179
B.3 Chemikalien zu Publikation 3 181
B.4 Chemikalien zu Publikation 4 183

Abbildungen

Abbildung 1 Reaktionssystem der Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse 22
Abbildung 2 Reaktionssystem der Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte 26
Abbildung 3 CPOE-Zyklus der Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte 29
Abbildung 4 Reaktionssystem der Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen 33
Abbildung 5 Curriculare Struktur des Lehrkonzepts zu ProfiWerk und Praxis-Lab Chemie 37

Tabellen

Tabelle 1 Chemikalien zu Publikation 1 178
Tabelle 2 Chemikalien zu Publikation 2 180
Tabelle 3 Chemikalien zu Publikation 3 182
Tabelle 4 Chemikalien zu Publikation 4 184

Abkürzungen

4-DMAP 4-(Dimethylamino)-pyridin. 20, 21, 41, 43, 129, 130

CC Contrasting-Case. 13, 15, 16, 27, 41, 53, 65, 130

CPOE Compare-Predict-Observe-Explain. ix, 6, 15, 16, 18, 28, 29, 36, 65, 89, 130

EGL Erziehungs- und Gesellschaftswissenschaftliches Studium für das Lehramt. 34

FTIR Fourier-Transform-Infrared. 24, 54, 66

HSAB Hard-and-Soft-Acids-and-Bases. 30, 31

ICC Inventing-with-Contrasting-Cases. 4, 13, 14, 35, 36, 41, 53, 89

MPM Marburger Praxismodule. 34, 38, 89

NaOEt Natriumethanolat. 20, 41, 43

NaOH Natriumhydroxid. 20, 21, 41, 43

NMR Nuclear-Magnetic-Resonance. v, 20, 21, 24, 31, 43, 44, 54, 66, 79, 80, 109, 117

ProPraxis Gymnasiale Lehrerbildung in Marburg: professionell, praktisch, gut. 34, 89

S_EAr Elektrophile aromatische Substitution. 130

S_N2 Nucleophile Substitution zweiter Ordnung. 30–32, 79, 107, 130

TBAH Tetrabutylammoniumhydroxid. 24, 41, 53

TBD 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en. 31, 32, 41, 79, 130

Teil I

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die Organische Chemie umfasst die Chemie einer Vielzahl von Verbindungen des Kohlenstoffs und stellt als solche eine Domäne von herausragender wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Bedeutung dar. Ihr Ziel ist nicht nur die Erklärung von Reaktionen und Reaktionsmechanismen, sondern auch die Anwendung gewonnener Erkenntnisse zur Planung und Optimierung von Synthesen neuer Verbindungen.[1] Die Organische Chemie ist somit nicht bloß eine deskriptive und analytische, sondern vielmehr auch eine prädiktive und synthetische Wissenschaft mit vielfältigen Anwendungsfeldern, beispielsweise in der Material- und Wirkstoffforschung. Gleichermaßen besitzt sie als Basisdisziplin der Lebenswissenschaften Grundlagencharakter für benachbarte Wissenschaftszweige der Biologie, Pharmazie und Medizin, der Geo-, Agrar- und Ernährungswissenschaften sowie interdisziplinärer Forschungsfelder zwischen diesen Fachgebieten.

Das vorrangige Ziel der Syntheseentwicklung und -optimierung wird in der Organischen Chemie primär durch den schrittweisen selektiven Aufbau von Kohlenstoffgerüsten sowie die Einführung und Transformation funktioneller Gruppen mittels Bindungsknüpfungen, Bindungsbrüchen und Umlagerungen erreicht. In diesem Zusammenhang ist nicht nur das zu synthetisierende Produkt, sondern vor allem auch der eingeschlagene Syntheseweg von entscheidender Bedeutung.[1,2] Dem Verständnis des Reaktionsmechanismus kommt somit eine Schlüsselfunktion bei der Planung und Umsetzung von Reaktionen zur gezielten Herstellung organisch-chemischer Syntheseprodukte zu.

Die wissenschaftliche und gesellschaftliche Relevanz der Organischen Chemie und der ihr inhärenten reaktionsmechanistischen Denkweisen bildet sich auch in den Curricula des deutschen Bildungssystems ab, die organisch-chemischen Themen einschließlich der Reaktionsmechanismen in der gymnasialen Oberstufe umfassend Raum bieten. Für Gymnasiallehrkräfte und Studierende des gymnasialen Lehramts ist daher nicht nur ein fundiertes organisch-chemisches Inhaltswissen, sondern auch Wissen zur übergeordneten *epistemischen Praxis*[3] der Organischen Chemie als Natur des Erkenntnisgewinns und der Erkenntnisanwendung in dieser Disziplin unabdingbar. Über dieses Fachwissen hinaus schließt für Lehrkräfte ein kompetenter Umgang mit organisch-chemischen Themen auch den Wissensbereich fachdidaktischen Wissens[4,5] zur Planung, Durchführung und Reflexion eines verständnisorientierten, kognitiv aktivierenden und auf individuelle Wissenskonstruktion ausgerichteten Unterrichts ein.[4,6]

Zum Erkenntnisgewinn und der Erkenntnisanwendung im Kontext reaktionsmechanistischer organisch-chemischer Problemstellungen liegen aus fachwissenschaftlicher

Perspektive heute umfangreiche naturwissenschaftsphilosophische Konstrukte vor. Neben übergeordneten Charakterisierungen von Mechanismen und deren Funktion in den Naturwissenschaften[7–12] besteht eine spezifische Konzeption von Reaktionen und Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie[2] einschließlich eines detaillierten Modells zu Erklärungen in dieser Disziplin.[13–15] Innerhalb dieser Konzeption bildet der Reaktionsmechanismus die im Zuge von Reaktionen auftretenden Transformationsprozesse im zeitlichen Verlauf ab und ermöglicht eine strukturtheoretische Analyse,[2] anhand derer Erklärungen in der Organischen Chemie entwickelt und geprüft werden können.[14,15] In Verbindung mit experimentell erhobenen Daten wird so ein Zugang zur Lösung organisch-chemischer Problemstellungen eröffnet. Die Vorgehensweise einer solchen Analyse als fragengeleitete qualitative Untersuchung, in der Erkenntnisse durch Anwendung von Fachkonzepten auf modellhafte Repräsentationen entlang relativer Fallvergleiche gewonnen werden, ist für die Organische Chemie durch Goodwin konzeptionell dargelegt.[13–15] Zugehörige prozessorientierte Erklärungsmuster[16] sind ausgehend von einem allgemeineren naturwissenschaftsphilosophischen Ansatz[8,9,17] spezifisch für die Organische Chemie beschrieben.[18,19] Ergänzend bietet die Fachdidaktik der Chemie übergeordnete theoretische Modelle zum Entwicklungsgrad mechanistischer Argumentationen von Lernenden, mittels derer Erklärungen analysiert und eingeordnet werden können[20–24] sowie grundlegende Systematiken zur Organisation von Wissen in Konzepten und Kernideen,[25–28] die an die Organische Chemie anschlussfähig sind.

Zum individuellen Wissenserwerb liegen aus lernpsychologischer sowie fachdidaktischer Perspektive tragfähige konstruktivistische Theorien für komplexe Domänen vor, die als Bezugssystem zur Gestaltung erfolgreicher und nachhaltiger Lernprozesse in der Chemie nutzbar sind.[29] Aufbauend auf Ausubels *Assimilationstheorie*[30–32] bietet Novak mit der Theorie des *Human Constructivism*[33] einen Rahmen, der die Wissenskonstruktion durch Aufbau, Erweiterung und fortwährende Restrukturierung von Konzepten und relationalen Bezügen zwischen diesen beschreibt[33,34] und unmittelbare Anwendung u. a. in Lehr- und Lernkontexten der Chemie im Allgemeinen[34,35] sowie der Organischen Chemie im Besonderen[36–39] findet. Novak zeigt in diesem Zusammenhang Analogien zwischen dem Prozess individuellen Wissenserwerbs und dem epistemologischen Prozess fachwissenschaftlichen Erkenntnisgewinns auf und stellt einen Bezug zwischen Lernpsychologie und Wissenschaftsphilosophie her,[33] der für das Konzept der vorliegenden Arbeit leitend ist. Weiterführende Anknüpfungspunkte zur Entwicklung und zum Transfer von Konzepten bieten Ansätze des *analogiebasierten Lernens*.[40–45] Mit dem *Inventing-with-Contrasting-Cases*-Ansatz (ICC-Ansatz) legen Schwartz, Chase, Oppezzo und Chin ein solches analogiebasiertes lernpsychologisches Konzept dar,[46] das in der Vorgehensweise Ähnlichkeit zum erkenntnistheoretischen Ansatz der Organischen Chemie aufweist. Es sieht die Erschließung konzeptueller Zusammenhänge durch den Vergleich kontrastierender Fälle und eine nachfolgende Entwicklung zugrundeliegender Erklärungen in einem gestuften Problemlösungsprozess vor. Trotz erwiesener positiver Effekte solcher fallvergleichsbasierter Ansätze auf das Verständnis komplexer Inhalte, das Erkennen grundlegender Zusammenhänge und den Wissens-

transfer[47] sowie der konzeptionellen Nähe zur epistemischen Praxis und des daraus erwachsenden Potentials für die fachdidaktische Entwicklungsforschung finden diese erst seit Kurzem und nur vereinzelt Anwendung in der Didaktik der Organischen Chemie.[18–20,48,49]

Sowohl aus erkenntnis- als auch aus lerntheoretischer Perspektive stellen die Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepte der Organischen Chemie vielfältige und mitunter verzahnte Anforderungen an die kognitiven Fähigkeiten, das Konzeptwissen und die epistemologische Entwicklung Studierender. Diese betreffen insbesondere die Repräsentationskompetenz, die Organisation und Vernetzung von Wissen sowie die mechanistischen Erklärungsfähigkeiten und -strategien.[50] Von Studierenden des gymnasialen Lehramts werden zusätzlich Fähigkeiten zur Elementarisierung, Rekonstruktion und Inszenierung organisch-chemischer Fachgegenstände im Kontext schulischer Vermittlungsprozesse gefordert. Studien zeigen, dass angemessene Denkweisen und Wissensbestände in der Organischen Chemie nur von einer Minderheit der Studierenden[22] und erst mit weitem Studienfortschritt[51–53] erworben werden, während zuvor oftmals defizitäre Strategien und Vorstellungen leitend sind.[24,50,51,54–56] Diese Defizite umfassen Schwierigkeiten bei der Konstruktion,[57,58] Interpretation,[56,58–61] und Transformation[62] von Repräsentationen und Formalismen einschließlich deren Nutzung als Modelle und Werkzeuge.[56,63–65] Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und ein daraus resultierendes Reaktionsverhalten werden aus vorliegenden Strukturmerkmalen oftmals lediglich oberflächlich erschlossen[66–71] und nur unzureichend mit den zugehörigen Konzepten verknüpft.[36,60,72–75] Konzepte werden nicht,[56] fehlerhaft,[20,76] verkürzt,[20,72,75,77] auf einen bestimmten Kontext limitiert[78] und/oder nicht hinreichend differenziert[79] und vernetzt[73] zur Problemlösung herangezogen. Anstelle fachgerechter Erklärungsstrategien greifen Studierende häufig auf fall- und regelbasierte Heuristiken, teleologische Begründungen oder memorierte Inhalte zurück.[39,50,55,70,80–84] Solche nur unzureichend prozessorientierten und konzeptbasierten Erklärungsstrategien führen in Verbindung mit einem gering ausgeprägten Modellverständnis der Repräsentationen und Formalismen zu nicht hinreichend konsistenten, undifferenzierten Erklärungen von Reaktionen und möglichen Reaktionspfaden.[18,36,61,63–65,68,69,81,85–91] Zugleich zeigen Studien, dass eine Anwendung adäquater Erklärungsstrategien und eine nachhaltige Wissenskonstruktion Studierenden das erfolgreiche Lösen insbesondere neuartiger organisch-chemischer Problemstellungen erlaubt.[19,39,56,87,88,92–96] Der Aufbau von Konzeptwissen in vorangehenden Lehrveranstaltungen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie scheint in diesem Zusammenhang eine notwendige,[60,92,97,98] allerdings nicht hinreichende Grundlage[64,79,91,93] für den erfolgreichen Perspektivwechsel von eher produktorientierten[49] hin zu der Organischen Chemie inhärenten prozessorientierten Denkweisen[49,50,64,92] darzustellen. Die wenigen speziell auf Studierende des Lehramts ausgerichteten Studien zeigen keine grundlegend hiervon abweichenden Ergebnisse.[99–102]

Klassische universitäre Lehrkonzepte erscheinen durch ihre vorrangig auf die Ergebnisse anstelle der Prozesse des Erkenntnisgewinns und der Wissenskonstruktion ausgerichteten Formate[48] kaum geeignet, dieser Situation angemessen zu begegnen. Zugleich

eröffnen die Synergien zwischen erkenntnis- und lerntheoretischen Ansätzen Chancen zu hochschuldidaktischen Innovationen, in denen sich Forderungen nach konzeptionellen und methodischen Veränderungen für eine zeitgemäße Didaktik der Chemie begründen.[20,80,103–105] Sukzessive werden diese Forderungen aufgegriffen, indem der Fokus curricularer Entwicklungsarbeit verstärkt auf die Förderung eines grundlegenden konzeptuellen Verständnisses von Chemie und angemessener Problemlösungs- und Erklärungsstrategien gerichtet wird. In der Allgemeinen und Anorganischen Chemie wird durch neuartige Curricula ein möglichst frühzeitiger Aufbau vernetzten Konzeptwissens zu wenigen, themenübergreifenden Kernideen und Grundpraktiken anhand realitätsnaher theoretischer und laborpraktischer Entscheidungs- und Problemlösungsaktivitäten auf universitärer[105,106] sowie auf fortgeschrittener schulischer Ebene[107–110] angestrebt. In ersten Studien werden hierzu positive Effekte verzeichnet.[97,111,112] In der Organischen Chemie etablierten Flynn und Ogilvie ein neugestaltetes zweisemestriges universitäres Curriculum, das nach einem gleichartigen Ansatz in die reaktionsmechanistischen Denkweisen dieser Domäne einführt.[113] In Abgrenzung zu klassischen, nach funktionellen Gruppen strukturierten Lehrkonzepten werden nach diesem Konzept zuerst das Prinzip organisch-chemischer Reaktionsmechanismen sowie die zugehörigen Repräsentationen, Formalismen und Theorien erarbeitet und anschließend sukzessive die Reaktionsmechanismen entlang der jeweils leitenden Reaktionsmuster nach ansteigendem Schwierigkeitsgrad behandelt, begleitet durch rearrangierte Laboraktivitäten.[113] Erste Studien zeigen positive Effekte auf die Fähigkeit Studierender zur Analyse, Vorhersage und Erklärung von Reaktionsmechanismen durch kausales mechanistisches Argumentieren, die jedoch weiterer Absicherung bedürfen.[20,87,114] Aus diesen curricularen Entwicklungen ergibt sich die Notwendigkeit neugestalteter Aufgabenformate zum Erlernen prozessorientierter, konzeptbasierter reaktionsmechanistischer Erklärungsstrategien.[20,114] Graulich und Schween skizzieren hierzu die Gestaltung konzeptorientierter Aufgaben für die Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung in der Organischen Chemie auf der Grundlage relativer Fallvergleiche nach einem *Compare-Predict-Observe-Explain*-Zyklus (CPOE-Zyklus).[48] Am übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte zeigen sie, wie anhand von Konkurrenzreaktionen, innerhalb derer einzelne Strukturmerkmale permutiert werden, eine strukturtheoretische und evidenzgestützte Entwicklung von Erklärungen durch Konzeptintegration gelingen kann und bieten einen theoretischen Rahmen zur Gestaltung und Implementation neuartiger Lerngelegenheiten.[48]

Die Verfügbarkeit entsprechender Lerngelegenheiten zu Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie im Studiengang Chemie sowie in den Studiengängen des Lehramts Chemie stellt in der Hochschuldidaktik eine Forschungslücke dar. Der Anspruch an Studierende des Lehramts Chemie, fachgerechte Denkweisen nicht nur zu erlernen, sondern auch zu vermitteln, erfordert in diesem Kontext zusätzlich curriculare Innovationen in Form neuer Lehrkonzepte, die eine weitere Forschungslücke bilden. Die Implementation zeitgemäßer, erkenntnis- und lerntheoretisch angemessener Ansätze zum Erlernen und Vermitteln fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien der Organischen Chemie im Studiengang Chemie für

das Lehramt an Gymnasien erfordert die Schließung dieser Forschungslücken. Hierzu müssen für den fachwissenschaftlichen Teil des Studiengangs Lerngelegenheiten geschaffen werden, die

- dem erkenntnistheoretischen Ansatz zu Erklärungen in der Organischen Chemie gerecht werden,
- dem lernpsychologischen Ansatz zur individuellen Wissenskonstruktion in der Organischen Chemie folgen,
- diagnostizierten Defiziten begegnen und ein Erlernen fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien der Organischen Chemie ermöglichen,
- anschlussfähig an zeitgemäße universitäre Lehrkonzepte in der Organischen Chemie sind,
- zum Erlernen und Vermitteln fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien gleichermaßen geeignete, relevante Fachgegenstände umfassen,
- den Rahmenbedingungen der hochschuldidaktischen Praxis im Studiengang entsprechen.

Für den fachdidaktischen Teil des Studiengangs müssen darüber hinaus zusätzliche Lehrkonzepte entwickelt werden, die Studierenden

- den konzeptionellen Ansatz zur Gestaltung solcher Lerngelegenheiten zugänglich machen,
- die Entwicklung neuer Lerngelegenheiten *für* schulische Vermittlungsprozesse ermöglichen,
- die Erprobung neu entwickelter Lerngelegenheiten *in* schulischen Vermittlungsprozessen erlauben.

Der Schließung dieser Forschungslücken dienen zwei Promotionsprojekte an der Philipps-Universität Marburg. Die zeitgleich entstandene Dissertation von Schmitt widmet sich Lerngelegenheiten zu ein- und zweischrittigen Reaktionsmechanismen, reaktiven Zwischenstufen und dem übergeordneten Konzept der sterischen Hinderung sowie einem Lehrkonzept für die gymnasiale Oberstufe.[115] Das Ziel der vorliegenden Dissertation stellt die Entwicklung neuartiger Lerngelegenheiten zu einem mehrschrittigen Reaktionsmechanismus, dem übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte und einem neuen reaktionsmechanistischen Kontext als Transfermöglichkeit sowie eines Lehrkonzepts für die universitäre Lehrerbildung dar. Hierzu werden entwicklungsforschend aus dem Forschungsstand zu Erkenntnisgewinn, Wissenserwerb und Lehrkonzepten in der Organischen Chemie Implikationen für die Gestaltung von Lerngelegenheiten abgeleitet, zu einem konzeptionellen Ansatz zusammengeführt und nach diesem Ansatz anhand geeigneter Fachgegenstände neuartige Lerngelegenheiten zu reaktionsmechanistischen Problemstellungen für das fachwissenschaftliche Studium theoretisch und laborpraktisch realisiert. Zusätzlich wird ein Lehrkonzept für das fachdidaktische Studium konzipiert und curricular implementiert, das Studierenden den zugrundeliegenden Gestaltungsprozess eröffnen und sie zu eigenständigen fachdidaktischen Entwicklungsarbeiten nach diesem Prinzip befähigen soll.

Die vorliegende Arbeit legt diesen Forschungsprozess und die daraus resultierenden Forschungsergebnisse dar. Kapitel 2 gibt einen Überblick über die theoretische Rahmung, erfasst den Forschungsstand zu Erkenntnisgewinn (Abschnitt 2.1), Wissenserwerb (Abschnitt 2.2) und Lehrkonzepten (Abschnitt 2.3) in der Organischen Chemie und leitet daraus Implikationen für nachfolgende Schritte ab. Kapitel 3 erläutert die Konzeption neuartiger Lerngelegenheiten zu reaktionsmechanistischen Problemlösungs- und Erklärungsstrategien mit den Schwerpunkten Prozessorientierung (Abschnitt 3.2), Konzeptbasierung (Abschnitt 3.3) und Transfer (Abschnitt 3.4) sowie eines Lehrkonzepts für die universitäre Lehrerbildung mit dem Schwerpunkt Kohärenz (Abschnitt 3.5). Die Ergebnisse sind in fünf wissenschaftlichen Publikationen dargelegt, die in Kapitel 4 aufgeführt sind und die Grundlage der Promotionsleistung bilden. Kooperative Forschungsaktivitäten führten zu zwei weiteren wissenschaftlichen Publikationen, die in Kapitel 5 aufgeführt sind, jedoch keinen Teil der Promotionsleistung darstellen. In Kapitel 6 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse. Kapitel 7 führt die im Zuge des Entwicklungsprozesses gewonnenen Erkenntnisse zu einem abschließenden Fazit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsbedarfe.

2 Theoretische Rahmung

2.1 Erkenntnisgewinn und Erkenntnisanwendung in der Organischen Chemie

Erkenntnisgewinn und Erkenntnisanwendung als epistemische Praxis der Organischen Chemie fußen auf dem Verständnis von Reaktionsmechanismen. Der Fokus auf prozessbezogene dynamische Aspekte chemischer Reaktionen stellt hierbei in Abgrenzung zur statischen Analyse der Reaktionsprodukte ein herausragendes Merkmal der Organischen Chemie dar. Erklärungsmodelle und -strategien sind entsprechend entlang von Reaktionsmechanismen ausgerichtet und schaffen einen theoretischen Rahmen, innerhalb dessen die kausale Begründung und Systematisierung von Reaktionsverläufen in der Organischen Chemie möglich ist.[16]

Auf der Grundlage naturwissenschaftsphilosophischer Erkenntnisse[7–12] beschreiben Caspari, Weinrich, Sevian und Graulich organisch-chemische Reaktionsmechanismen als »Prozesse, die Entitäten, deren Aktivitäten sowie Eigenschaften dieser Entitäten und Aktivitäten umfassen«.[18] Chemische Reaktionen werden in diesem Kontext als Transformationsprozesse von Entitäten angesehen, die Pfaden auf Potentialhyperflächen folgen. Der Reaktionsmechanismus bildet dabei üblicherweise den Pfad der niedrigsten Energie zwischen Edukten und Produkten ab.[2] In einem ganzheitlichen Sinne umfasst der Reaktionsmechanismus eine kontinuierliche »vollständige Charakterisierung des dynamischen Transformationsprozesses«[2] im zeitlichen Verlauf. In dieser Form eröffnet er die lückenlose Erklärung empirischer Befunde zu Reaktionen anhand theoretischer Modelle.[2] In einem spezifischeren Sinne stellt der Reaktionsmechanismus die »diskrete Charakterisierung des Transformationsprozesses«[2] als Sequenz aufeinanderfolgender Reaktionsschritte dar.[2] In dieser Form macht er Transformationsprozesse einer klassischen strukturtheoretischen Analyse zugänglich und erfüllt über eine erklärende Funktion hinaus auch eine prädiktive Funktion: Anhand von Informationen über die Struktur einzelner Entitäten und deren potentielle Energie sowie zugehöriger experimentell erhobener Daten können der Verlauf von Reaktionen nachvollzogen und neue Reaktionen vorhergesagt werden.[2] Davon ausgehend wird die Kontrolle von Reaktionsprozessen und die gezielte Planung und Optimierung von Synthesewegen möglich.[14] Der Reaktionsmechanismus dient somit ebenso dem Erkenntnisgewinn wie der Erkenntnisanwendung und entspricht weniger einem »Ziel«[2] als vielmehr einem »Werkzeug«[2] des Forschungsprozesses. Durch die Verknüpfung von Struktur und Reaktivität[14] eröffnet er in Verbindung mit empirischen Befunden einen Zugang zur Lösung

organisch-chemischer Problemstellungen[2] und bildet so »das zentrale theoretische Konstrukt der Organischen Chemie«.[14]

Reaktionsmechanistische Erklärungen stützen sich in der Organischen Chemie häufig auf diesen spezifischeren Begriff des Reaktionsmechanismus und die anhand dessen möglichen Betrachtungen. Die Entwicklung solcher Erklärungen in einer fragengeleiteten strukturtheoretischen Analyse ist durch Goodwin modellhaft beschrieben.[1,14,15] Erklärungen werden hierbei als Antworten auf kontrastive Fragen zu Reaktionsverläufen angesehen.[15] Ziel stellt nicht die isolierte Erklärung eines Reaktionsverlaufs, sondern vielmehr die Erklärung eines Reaktionsverlaufs in Abgrenzung zu alternativen, als *Contrast Classes*[15] bezeichneten Reaktionsverläufen dar. Der Erkenntnisgewinn in der Organischen Chemie fußt somit auf relativen anstelle absoluter Aussagen, Fallvergleiche sind dieser epistemischen Praxis inhärent. Die als *Ideal Explanatory Account*[15] bezeichnete direkte Antwort auf eine solche Fragestellung bietet die quantitative Beschreibung der Potentialhyperfläche und die daraus hervorgehende Kenntnis der potentiellen Energie über den vollständigen Reaktionsverlauf. Diese Information ist jedoch in fast allen Fällen nicht unmittelbar zugänglich.[15] Aussagen hierzu können allerdings anhand von als *Structural Account*[15] bezeichneten Strukturbetrachtungen einzelner Entitäten getroffen werden, die nachfolgend einen *Account for Energy Differences*,[13] eine Betrachtung von Energieunterschieden zwischen diesen, im Fallvergleich ermöglichen. Solche Strukturbetrachtungen werden vorgenommen, indem *Robustly Applicable Concepts*,[15] geeignete Fachkonzepte, auf Repräsentationen mit Modellcharakter angewendet, gegeneinander abgewogen und Aussagen zur potentiellen Energie der betrachteten Entitäten aus ihnen abgeleitet werden.[14] Als Strukturrepräsentationen werden in der Organischen Chemie zumeist Strukturformeln,[14] häufig in der *Lewis*-Schreibweise, herangezogen. Geeignete Fachkonzepte sind in diesem Zusammenhang zum Beispiel die *Konjugation*, *Hyperkonjugation* oder *sterische Hinderung*. Die Konzepte stellen eine Verbindung zwischen Struktur und Energie her.[1] Aussagen zur potentiellen Energie über den vollständigen Reaktionsverlauf können getroffen werden, indem auf die Erkenntnisse zu den Energieunterschieden, zumeist repräsentiert durch Energiediagramme die ebenfalls Modellcharakter besitzen,[1,14] zusätzliche Fachkonzepte im Fallvergleich angewendet werden. Solche Fachkonzepte stellen zum Beispiel das *Hammond*-Postulat und das *Bell-Evans-Polanyi*-Prinzip dar. Auf diese Weise können Informationen über Struktur und Energie intermediärer Übergangszustände erschlossen werden, die keiner unmittelbaren Strukturbetrachtung zugänglich sind, und Bezüge zwischen Energie und Reaktivität hergestellt werden.[1] Der Reaktionsmechanismus führt die in diesem Prozess gewonnenen Erkenntnisse schließlich zur Verbindung von Struktur und Reaktivität zusammen[1] und erlaubt die kausale Erklärung des Reaktionsverlaufs auf der Grundlage der in der strukturtheoretischen Analyse vorgenommenen Struktur- und Energiebetrachtungen. Solche prozessorientierten, konzeptbasierten reaktionsmechanistischen Erklärungsstrategien bieten ein einheitliches Instrumentarium zur Erklärung und Vorhersage einer Vielzahl von Reaktionen mittels weniger theoretischer Prinzipien.[2] Sie gelangen jedoch dann an ihre Grenzen, wenn konkurrierende gegensätzliche Effekte von Strukturmerkmalen keine eindeutigen Schlüsse mehr auf ausschließlich qualitativer theoretischer Ebene

zulassen und Reaktionsmechanismen nur durch experimentelle Erkenntnisse vervollständigt werden können.[1] Dieser häufig eintretende Fall unterstreicht die unerlässliche Bedeutung quantitativer laborpraktischer Forschung für den Erkenntnisgewinn in der Organischen Chemie, deren Ergebnisse nicht nur den Ausgangspunkt reaktionsmechanistischer Erklärungen bilden,[16] sondern letztlich auch die endgültige Antwort auf die Frage nach dem tatsächlichen Reaktionsverlauf liefern.

Im Kontext einer erklärenden und prädiktiven Funktion von Reaktionsmechanismen stellt die Elektronenpfeilschreibweise ein elementares Werkzeug zur Repräsentation, Begründung und Vorhersage von Reaktionsschritten dar. Sie bildet die Elektronenbewegungen von elektronenreichen hin zu elektronenarmen Zentren ab, verknüpft so aufeinanderfolgende Reaktionsschritte und steht, eng verbunden mit den Fachkonzepten, im Zentrum auf der Strukturebene vorgenommener Betrachtungen.[63,116] In einer weiterführenden Konzeption legen Caspari, Weinrich, Sevian und Graulich ein theoretisches Modell zur als *Chaining*[9] bezeichneten logischen Verknüpfung mechanistischer Schritte dar, die in organisch-chemischen Reaktionsmechanismen durch Elektronenpfeile visualisiert wird.[18] Dieses Modell beschreibt prozessorientierte Erklärungsmuster im Detail und differenziert zwischen vorwärts- und rückwärtsgerichteten Begründungen mechanistischer Schritte, die jeweils entweder durch eine Entität als Ursprung oder eine Aktivität als Ende eines Elektronenpfeils geleitet sein können. Rückwärtsgerichtete, entgegen des Reaktionsverlaufs erfolgende Begründungen können gegebenenfalls dann einen Zugang zur kausalen Erklärung eines Reaktionsmechanismus bieten, wenn vorwärtsgerichtete Begründungen keine hinreichende Differenzierung zwischen zwei oder mehreren mechanistischen Alternativen bezüglich des Pfades der niedrigsten Energie erlauben.[18] Durch Chaining können bereits auf der Strukturebene Reaktionsschritte beschrieben und einer weiteren strukturtheoretischen Analyse zugänglich gemacht werden.

Der Entwicklungsgrad solcher mechanistischen Argumentationen kann anhand theoretischer Modelle analysiert und eingeordnet werden. Sevian und Talanquer beschreiben in einem grundlegenden Modell zum *Chemical Thinking*[24] sechs übergeordnete epistemische Konzepte, die der Analyse des Verständnisses Studierender von chemischen Reaktionen dienen können. Zu diesen Konzepten gehören u. a. »Struktur-Eigenschafts-Beziehungen«,[24] »Chemische Kausalität«[24] und der »Chemische Mechanismus«.[24] Aus der Perspektive der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können Erklärungen mehreren Entwicklungsstufen zugeordnet werden. Die höchste Stufe stellt der *Structural Interactionism*,[22] die Erklärung chemischen Verhaltens durch »dynamische Interaktionen zwischen strukturellen Komponenten«,[22] dar. Hinsichtlich kausaler mechanistischer Begründungen reicht das Spektrum möglicher Entwicklungsgrade von einfachen deskriptiven bis hin zu multivariat-kausalen Argumenten.[20,21] Die jeweils höchste Entwicklungsstufe wird hierbei nur von einer Minderheit der Studierenden erreicht.[20–22]

Aus der theoretischen Rahmung des Erkenntnisgewinns und der Erkenntnisanwendung in der Organischen Chemie ergibt sich die Grundlage zur Konzeption neuartiger

Lerngelegenheiten zu Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie sowie eines Lehrkonzepts für die universitäre Lehrerbildung. Das Ziel der zu entwickelnden Lerngelegenheiten sollte aus erkenntnistheoretischer Perspektive die Förderung fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien darstellen, die auf einem strukturell-interaktionistischen Niveau angesiedelt sind und auf multivariat-kausalen Argumenten fußen. Ausgehend von einem spezifischen Verständnis des Reaktionsmechanismus als erklärendem und prädiktivem Werkzeug sollten die Lerngelegenheiten einen Zugang zur strukturtheoretischen Analyse eröffnen und Erklärungen über die Verknüpfung von Struktur und Reaktivität entlang von Struktur- und Energiebetrachtungen nach Goodwins Modell herausfordern und fördern. Die Entwicklung solcher Erklärungen sollte ausschließlich prozessorientiert und konzeptbasiert möglich sein, indem geeignete Chaining-Strategien und Fachkonzepte auf zugehörige modellhafte Repräsentationen in angemessener Detailtiefe angewendet werden. Defizitäre Strategien dürfen hingegen keine Aussicht auf Erfolg bieten. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, müssen den Lerngelegenheiten Reaktionssysteme zugrundeliegen, die relative Fallvergleiche zwischen einzelnen Reaktionen, Reaktionsschritten und relativen Reaktivitäten erlauben. Die Reaktionen müssen so ausgewählt werden, dass sie aufeinanderfolgende Reaktionsschritte diskret abbilden, die differenzierte Diskussion des Einflusses von Strukturmerkmalen auf die Reaktivität gestatten und die Vorhersage weiterer Reaktionen anhand gewonnener Erkenntnisse möglich machen. Zugleich muss jedes Reaktionssystem einen Zugang zu experimentellen Erkenntnissen über laborpraktische Experimente bieten, die im Falle konkurrierender Effekte Aufschluss über den Reaktionsverlauf geben. Ein Lehrkonzept für die universitäre Lehrerbildung sollte Studierenden konsekutiv auf übergeordneter Ebene den Prozess des Erkenntnisgewinns und der Erkenntnisanwendung entlang fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien vermitteln und ihnen darauf aufbauend einen konzeptionellen Ansatz zur eigenständigen Gestaltung von Lerngelegenheiten bieten, die den dargelegten Kriterien gerecht werden.

2.2 Individueller Wissenserwerb in der Organischen Chemie

Individueller Wissenserwerb erfolgt als Prozess der Wissenskonstruktion, dem ein sinnstiftendes Lernen zugrundeliegt.[33] Ausubels Assimilationstheorie[30–32] beschreibt ein solches *Meaningful Learning*[32] als »aktiven, integrativen und interaktionellen Prozess«,[32] im Zuge dessen Lernende neues Wissen mit bestehenden Wissensstrukturen zielgerichtet und aussagekräftig vernetzen, und grenzt es von einem *Rote Learning*[32] als schlichter, unvernetzter Akkumulation von Wissen ab. Novaks Theorie des Human Constructivism[33] führt diesen Ansatz fort und eignet sich als theoretischer Rahmen für den Wissenserwerb in der Organischen Chemie sowie die Gestaltung geeigneter Lernumgebungen.[35–39]

Wissen wird in diesem Kontext als »Netzwerk von Konzepten und Propositionen«[34] angesehen, das durch Meaningful Learning verändert und erweitert werden kann.[34]

Konzepte stellen hierbei »wahrgenommene Gesetzmäßigkeiten«[33] in statischen »Objekten«[33] oder dynamischen »Vorgängen«[33] bzw. deren Repräsentationen dar, denen eine Bezeichnung zugeordnet wird. Sie sind gedankliche Abstraktionen der Realität.[34] Propositionen sind Verknüpfungen zweier oder mehrerer Konzepte zu sinnvollen Aussagen.[33] Meaningful Learning tritt auf, wenn neue Gesetzmäßigkeiten wahrgenommen, daraus Konzepte gebildet und propositionelle Hierarchien zwischen diesen geknüpft werden. Die Bedeutung eines Konzepts liegt dabei im Umfang hergestellter Verknüpfungen begründet.[34] Durch Meaningful Learning können Wissensstrukturen konstruiert und rekonstruiert werden, indem zusätzliche Konzepte und Propositionen ergänzt werden.[34] Es stellt den grundlegenden Prozess des individuellen Wissenserwerbs dar.[33] Den entscheidenden Faktor für ein erfolgreiches Meaningful Learning bilden die »Quantität und Qualität«[34] aktivierbarer bestehender Wissensstrukturen zu einem Thema, die folglich auch die Fähigkeit zum Transfer erworbenen Wissens in neue Kontexte bestimmen.[34] Die zu erarbeitenden Lerngegenstände müssen zudem Konzepte und Propositionen erschließen, die anschlussfähig an bestehende Wissensstrukturen sind.[35] Die Lernenden müssen schließlich aktive Bereitschaft zur Integration neuer Konzepte und Propositionen in bestehende Wissensstrukturen zeigen.[34] Der Prozess des Meaningful Learning umfasst dabei nicht nur kognitive, sondern auch affektive und psychomotorische Komponenten.[33,35] In realen Lernprozessen sind die Übergänge zwischen Rote Learning und Meaningful Learning oftmals fließend.[33,34,39] Zwischen dem Prozess individuellen Wissenserwerbs und dem epistemologischen Prozess fachwissenschaftlichen Erkenntnisgewinns zeigt Novak Analogien auf und vertritt die These, dass die Wissenskonstruktion auf der Grundlage von Meaningful Learning ein beiden Prozessen gleichermaßen inhärenter Vorgang ist.[33] Im Kontext der stark entlang von Konzepten ausgerichteten Organischen Chemie muss diesem Bezug zwischen Lernpsychologie und Wissenschaftsphilosophie besonderes Gewicht beigemessen werden.

Ähnliche Bezüge zwischen den Prozessen des Wissenserwerbs und des Erkenntnisgewinns zeigen Ansätze des analogiebasierten Lernens.[40–45] Sie ermöglichen die Entwicklung und den Transfer von Konzepten zu tiefgreifenden, komplexen und abstrakten regelhaften Zusammenhängen anhand relativer Fallvergleiche, die ebenso ein charakteristisches Merkmal der epistemischen Praxis der Organischen Chemie darstellen. Der ICC-Ansatz nach Schwartz, Chase, Oppezzo und Chin sieht die Entwicklung von Erklärungen anhand solcher Fallvergleiche vor[46] und weist konzeptionelle Ähnlichkeiten zu Goodwins Modell zu Erklärungen in der Organischen Chemie auf: Mittels vordefinierter *Contrasting-Cases* (CCs)[46] können konzeptuelle Zusammenhänge in einem zweistufigen Problemlösungsprozess durch den Vergleich der Fälle (*Comparison*-Schritt)[46,117] und die nachfolgende Entwicklung einer Erklärung für die zwischen ihnen bestehenden Unterschiede (*Inventing*-Schritt)[46,117] erschlossen werden.[46] CCs, die lediglich in einer einzigen, auf einem zugrundeliegenden konzeptuellen Zusammenhang begründeten Dimension variieren, eröffnen nach diesem Ansatz einen zielgerichteten Zugang zur Erklärung und zum weiterführenden Transfer dieses Zusammenhangs.[46] Für die Verwendung fallvergleichsbasierter Ansätze in Lehr- und Lernkontexten konn-

ten positive Effekte auf das Verständnis komplexer Inhalte, das Erkennen grundlegender Zusammenhänge und den Wissenstransfer gezeigt werden.[47] Der Effekt eines spezifischen Inventing-Schritts bedarf in diesem Zusammenhang jedoch weiterer Untersuchung.[117] In die Didaktik der Organischen Chemie halten diese Ansätze trotz positiver Effekte auf den individuellen Wissenserwerb und konzeptioneller Ähnlichkeiten zum Erkenntnisgewinn und der Erkenntnisanwendung erst in jüngster Zeit Einzug.[18–20,48,49]

Aus der theoretischen Rahmung des individuellen Wissenserwerbs in der Organischen Chemie können weitere Kriterien zur Konzeption der Lerngelegenheiten sowie des Lehrkonzepts abgeleitet werden. Das Ziel der Lerngelegenheiten sollte aus lernpsychologischer Perspektive die Entwicklung eines fachgerechten, vernetzten und transferfähigen Verständnisses von Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie darstellen. Die Synergien zwischen Lernpsychologie und Wissenschaftsphilosophie bieten im Kontext der Organischen Chemie großes Potential zur Gestaltung von Interventionen, die Prozesse des Wissenserwerbs und des Erkenntnisgewinns integrativ fördern. Lerngelegenheiten, die entlang von relativen Fallvergleichen konzipiert und auf prozessorientierte, konzeptbasierte Denkweisen ausgerichtet sind, eröffnen Chancen zur Wissenskonstruktion durch Meaningful Learning und analogiebasiertes Lernen. Die den Lerngelegenheiten zugrundeliegenden Reaktionssysteme müssen hierfür so angelegt sein, dass sie anschlussfähig an im Studienverlauf bereits erworbene Wissensstrukturen sind. Der Erklärungsprozess sollte die weitere Konstruktion und Rekonstruktion von Wissensstrukturen ermöglichen und einen Wissenstransfer erlauben. Gleichermaßen sollten Reaktionen und zugehörige Konzepte relevant für den weiteren Studienverlauf und unterrichtliche Vermittlungsprozesse sein. Fallvergleiche sollten so konzipiert sein, dass lediglich *eine* Dimension systematisch variiert wird, der regelhafte Zusammenhänge zugrundeliegen, die nach dem ICC-Ansatz erschlossen werden können. Da laborpraktische Aktivitäten neben dem Umgang mit Modellen die entscheidende psychomotorische Komponente der Wissenskonstruktion in der Organischen Chemie darstellen, erscheint die Abbildung der Reaktionssysteme in geeigneten Experimenten auch aus lernpsychologischer Perspektive geboten. Die Integration lernpsychologischer und erkenntnistheoretischer Ansätze schafft über die Entwicklung von Lerngelegenheiten hinaus einen theoretischen Rahmen zur Vermittlung fachgerechter Denkweisen. Ein zugehöriges Lehrkonzept sollte entsprechend nicht nur nach diesem Rahmen gestaltet werden, sondern ihn auch hinsichtlich seiner Bedeutung für schulische Vermittlungsprozesse explizieren.

2.3 Neuartige Lehrkonzepte in der Organischen Chemie

Neuartige Lehrkonzepte zeigen, wie die aus den Erkenntnissen zur epistemischen Praxis und zum Wissenserwerb hervorgehenden Grundsätze und Synergien für hochschuldidaktische Innovationen und die Etablierung prozessorientierter, konzeptbasierter Formate in der Organischen Chemie herangezogen werden können. Als leitend erweisen

sich in diesem Zusammenhang ein durch Flynn und Ogilvie entworfenes, neugestaltetes Curriculum zur Einführung in die Organische Chemie[113] sowie der durch Graulich und Schween entwickelte Ansatz zur konzeptorientierten Aufgabengestaltung in der Organischen Chemie.[48]

Mit einem zweisemestrigen, universitären Curriculum, das 2012 an der University of Ottawa implementiert wurde, setzen Flynn und Ogilvie eine Einführung in die Organische Chemie nach einem reaktionsmechanistischen Ansatz um.[113] Das Lehrkonzept ist auf ein prozessorientiertes Erarbeiten von Reaktionsmechanismen ausgerichtet, das Studierende zur Analyse, Vorhersage und Erklärung neuer Reaktionen befähigen soll. Den Ausgangspunkt bildet eine Einführung in das Prinzip organisch-chemischer Reaktionsmechanismen, im Zuge derer die Lewis- und die Elektronenpfeilschreibweise als elementare Werkzeuge zur Repräsentation, Begründung und Vorhersage von Reaktionsschritten erarbeitet und durch fundamentale Theorien gestützt werden. Davon ausgehend werden sukzessive grundlegende Reaktionen entlang der jeweils leitenden Reaktionsmuster nach ansteigendem Schwierigkeitsgrad erschlossen und relevante Konzepte in geeigneten Kontexten behandelt. Diese Vorgehensweise ermöglicht Studierenden den kontinuierlichen Aufbau eines Repertoires an Elementarreaktionen und Fachkonzepten sowie darauf begründeter reaktionsmechanistischer Problemlösungs- und Erklärungsstrategien, das der Vorhersage und Erklärung komplexerer Reaktionen dienen kann.[113] So soll ein systematisches, verständnisorientiertes Erlernen von Reaktionsmechanismen eröffnet werden. Hierzu werden zukünftig neugestaltete Lerngelegenheiten notwendig sein, anhand derer Studierende entsprechende Strategien entwickeln, anwenden und vertiefen können.[20,114] Bodé, Deng und Flynn sowie Webber und Flynn skizzieren entsprechende Aufgabenformate, in denen in Fallvergleichen konzeptbasiert multiple Reaktionswege schrittweise erschlossen und begründet oder relative Reaktivitäten entlang ein und desselben Reaktionswegs beurteilt werden müssen.[20,114]

Wie entsprechende Aufgaben entworfen und in ein fachdidaktisches Konzept für die Organische Chemie eingebettet werden können, legen Graulich und Schween in einem Ansatz zur konzeptorientierten Aufgabengestaltung dar.[48] Am Beispiel elektronischer Substituenteneffekte entwickeln sie verschiedene fallvergleichsbasierte Reaktionssysteme zu organisch-chemischen Reaktionsmechanismen, die eine Erklärung des Einflusses von Strukturmerkmalen auf die Reaktivität entlang konzeptbasierter Struktur- und Energiebetrachtungen eröffnen und zugleich nicht mehr vollständig mittels defizitärer Strategien erklärbar sind. Innerhalb dieser Konkurrenzreaktionen wird über mehrere CCs hinweg ein spezifisches Strukturmerkmal permutiert, das verschiedene, mitunter konkurrierende Effekte und diesen zugrundeliegende Konzepte aufweisen kann. Zur Implementation in Lernumgebungen betten sie diese Reaktionssysteme in einen CPOE-Zyklus ein, der aufeinanderfolgend Vergleich, Vorhersage, Beobachtung und Erklärung der Reaktionen auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen und experimenteller Erkenntnisse vorsieht. Eine entsprechende Datengrundlage kann bereitgestellt oder eigenständig erhoben werden, was in beiden Fällen geeignete laborpraktische Experimente voraussetzt. Der CPOE-Zyklus kann gleichermaßen zur Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung dienen; bestehendes Vorwissen nimmt in allen drei Fällen eine

entscheidende Rolle ein. Studierenden ermöglicht dieses Format durch die Ausrichtung an wiederkehrenden, übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie den Aufbau kontextunabhängiger reaktionsmechanistischer Problemlösungs- und Erklärungsstrategien[48] und zeigt sich dadurch anschlussfähig an vorangehend dargelegte curriculare Innovationen.[20,113,114]

Diese hochschuldidaktischen Innovationen schaffen einen konkreten Gestaltungsrahmen, in den neuartige Lerngelegenheiten und Lehrkonzepte integriert werden können. Lerngelegenheiten zu Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie sollten entsprechend strukturorientierte kausale Fragen zu Reaktionswegen und -verläufen aufwerfen, die mittels prozessorientierter, konzeptbasierter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien unter Rückgriff auf geeignete Werkzeuge beantwortet werden können. Im Zuge der Bearbeitung sollte transferfähiges Wissen erschlossen werden, das kontextübergreifend relevante Konzepte und Theorien integriert und weiterführend zur Analyse, Vorhersage und Erklärung neuer Reaktionen geeignet ist. Den Lerngelegenheiten zugrundeliegende Reaktionssysteme sollten auf Reaktionsmechanismen aufbauen, die auf curricular relevante Elementarreaktionen zurückgeführt werden können und mehrere mögliche Reaktionswege eröffnen. Den Ausgangspunkt zur Diskussion übergeordneter Konzepte sollte ein idealerweise zuvor bereits erschlossener Reaktionsmechanismus bilden. Zugleich sollte ein weiterer, neuer reaktionsmechanistischer Kontext zum Transfer erworbenen Wissens geschaffen werden. Die Reaktionssysteme sollten so angelegt sein, dass sie Fallvergleiche bezüglich Reaktionswegen, Reaktionsschritten und Reaktivitäten zulassen und der Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung dienen können. Über die CCs sollte lediglich *ein* spezifisches Strukturmerkmal permutiert werden, dessen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus aus bestehendem Vorwissen entwickelt werden kann. Zur Einbettung in einen CPOE-Zyklus sollten die Reaktionssysteme nicht nur in Form theoretischer Aufgaben, sondern auch als laborpraktische Experimente umgesetzt werden, die innerhalb der im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien gegebenen Rahmenbedingungen aussagekräftige Daten zu den Reaktionen liefern können. Ein Lehrkonzept für die universitäre Lehrerbildung sollte Studierenden die Gelegenheit eröffnen, die eigenständige Entwicklung entsprechender Lerngelegenheiten zu erlernen, indem studien- und schulrelevante Reaktionsmechanismen und übergeordnete Konzepte der Organischen Chemie grundlegend analysiert und anhand geeigneter Reaktionssysteme schultauglich abgebildet werden. Hierzu sollte das Konzept Raum bieten, Reaktionssysteme entlang der dargelegten Gestaltungskriterien theoretisch zu entwerfen, in laborpraktischen Experimenten zu realisieren und in Lehr-Lern-Arrangements einzubetten, die unmittelbar in unterrichtlichen Vermittlungsprozessen verwendet werden können.

3 Konzeption

3.1 Forschungsfragen und grundlegende Konzeption

Die theoretische Rahmung konkretisiert die eingangs dargelegten Ansprüche an hochschuldidaktische Formate, die zur Schließung der bestehenden Forschungslücken geeignet sind. Zugleich liefert sie konkrete Gestaltungskriterien, um diesen Ansprüchen angemessen zu begegnen. Die nachfolgende Konzeption der Lerngelegenheiten für den fachwissenschaftlichen und eines Lehrkonzepts für den fachdidaktischen Teil des Studiengangs Chemie für das Lehramt an Gymnasien greift diese Gestaltungskriterien auf. Der zugrundeliegende Forschungsansatz nutzt entsprechend die zwischen Erkenntnis- und Lerntheorie vorliegenden Synergien, sucht die Anbindung an innovative hochschuldidaktische Konzepte und orientiert sich an dem Alleinstellungsmerkmal der Organischen Chemie, dass eine Vielfalt von Reaktionen auf wenige elementare Prinzipien zurückgeführt werden kann. Für weitere Schritte ergeben sich daraus folgende Forschungsfragen:

1. Wie kann eine Lerngelegenheit zu einem mehrschrittigen Reaktionsmechanismus entwickelt werden, die
    - 1.1. Reaktionswege und Reaktionsschritte diskret abbildet und einer strukturtheoretischen Analyse zugänglich macht,
    - 1.2. kontextübergreifend relevante Reaktionsmuster und Fachkonzepte einbettet,
    - 1.3. auf einem Reaktionssystem basiert, das evidenzgestützte Aussagen zum Reaktionsverlauf erlaubt,
    - 1.4. prozessorientierte und konzeptbasierte Problemlösungs- und Erklärungsstrategien zur Analyse, Erklärung und Vorhersage des Reaktionsmechanismus erfordert und fördert,
    - 1.5. zur Einbettung in Lehr-Lern-Arrangements für die Lehrerbildung geeignet ist.
2. Wie kann eine Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte entwickelt werden, die
    - 2.1. den Einfluss von Strukturmerkmalen auf die Reaktivität diskret abbildet und einer strukturtheoretischen Analyse zugänglich macht,
    - 2.2. die Ausprägungen elektronischer Substituenteneffekte auf der Grundlage zugehöriger Fachkonzepte differenziert,
    - 2.3. auf einem erweiterten Reaktionssystem basiert, das evidenzgestützte Aussagen zu Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen erlaubt,

2.4. eine Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung entlang prozessorientierter und konzeptbasierter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien erfordert und fördert,
2.5. zur Einbettung in Lehr-Lern-Arrangements nach dem CPOE-Zyklus für die Lehrerbildung geeignet ist.

3. Wie kann eine Lerngelegenheit zu einem neuen reaktionsmechanistischen Kontext entwickelt werden, die

   3.1. eine neuartige Reaktion auf der Grundlage bekannter Reaktionsmuster erschließt,
   3.2. den Transfer bekannter Reaktionsmuster und Fachkonzepte zur Analyse, Vorhersage und Erklärung des Reaktionsmechanismus erfordert,
   3.3. auf einem Reaktionssystem basiert, das mit vertrauten Methoden evidenzgestützte Aussagen zum Reaktionsverlauf erlaubt,
   3.4. kausales mechanistisches Argumentieren zu unbekannten Reaktionen fördert,
   3.5. zur Einbettung in Lehr-Lern-Arrangements für die Lehrerbildung geeignet ist.

4. Wie kann ein Lehrkonzept für die universitäre Lehrerbildung entwickelt und implementiert werden, das

   4.1. die erkenntnistheoretischen, lernpsychologischen und konzeptionellen Grundlagen zur Gestaltung verständnisorientierter Lerngelegenheiten expliziert,
   4.2. Entwurf, Realisierung und Erprobung eigener Lerngelegenheiten zu schulrelevanten Reaktionen ermöglicht,
   4.3. Planung, Durchführung und Reflexion darauf aufbauender schulischer Vermittlungsprozesse erfordert,
   4.4. eine kohärente und praxisorientierte fachwissenschaftliche und fachdidaktische Professionalisierung fördert,
   4.5. zur Einbettung in den curricularen Rahmen des Studiengangs Chemie für das Lehramt an Gymnasien geeignet ist.

Insgesamt wurden drei konsekutive Lerngelegenheiten sowie ein aus zwei universitären Seminaren und einem integrierten Schulpraktikum bestehendes Lehrkonzept entworfen, die Antworten auf diese Forschungsfragen liefern. Die erste Lerngelegenheit erschließt mit der alkalischen Esterhydrolyse einen mehrschrittigen Reaktionsmechanismus, der aus drei elementaren Reaktionsschritten besteht, und ermöglicht den Einstieg in die prozessorientierte und konzeptbasierte Analyse, Erklärung und Vorhersage organisch-chemischer Reaktionen. Auf der Grundlage dieses Reaktionsmechanismus erlaubt die zweite Lerngelegenheit eine differenzierte Betrachtung des übergeordneten Konzepts elektronischer Substituenteneffekte und bietet Chancen zur Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung anhand relativer Fallvergleiche. Die dritte Lerngelegenheit bietet mit der zweischrittigen Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Kohlenstoff-Nucleophile einen neuen reaktionsmechanistischen Kontext, innerhalb dessen kausales mechanistisches Argumentieren zu unbekannten Reaktionen über den Transfer

bekannter Reaktionsmuster und Fachkonzepte erlernt werden kann. Das Lehrkonzept zu den Modulen ProfiWerk und PraxisLab Chemie eröffnet Studierenden darüber hinaus den Entwurf, die Realisierung und die Erprobung eigener Lerngelegenheiten entlang der entwickelten Gestaltungskriterien sowie die nachfolgende Planung, Durchführung und Reflexion darauf aufbauender schulischer Vermittlungsprozesse.

3.2 Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse

Der Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse bietet als mehrschrittiger, aus studien- und schulrelevanten Elementarreaktionen bestehender Mechanismus eine geeignete fachwissenschaftliche Ausgangsbasis zur prozessorientierten und konzeptbasierten Analyse, Erklärung und Vorhersage organisch-chemischer Reaktionen in fachdidaktischen Kontexten. Der vollständig aufgeklärte Mechanismus[118,119] verläuft in der Regel über eine zweischrittige Additions-Eliminierungs-Reaktion, der eine Brønsted-Säure-Base-Reaktion folgt. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt die Addition eines nucleophilen Hydroxids an das elektrophile Carboxyl-Kohlenstoffatom des Esters unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe dar. Neben der Rückreaktion ist der Zerfall dieser Zwischenstufe zu einer Carbonsäure unter Eliminierung eines Alkoxid-Ions möglich. Infolge dieser Eliminierung tritt zwischen Carbonsäure und Alkoxid-Ion eine schnelle, quasi-irreversible Säure-Base-Reaktion zu einem Carboxylat-Ion und einem Alkohol ein, die unter thermodynamischer Kontrolle die Triebkraft der Gesamtreaktion bestimmt.

Den Reaktionsschritten liegen kontextübergreifend relevante Reaktionsmuster und Fachkonzepte zugrunde, in denen das fachdidaktische Potential dieser Reaktion begründet liegt. Für den Additionsschritt nimmt die Funktionalität des Hydroxid-Ions eine Schlüsselrolle ein: Es kann nicht nur als Nucleophil, sondern auch als Brønsted-Base agieren und aliphatische Reste in α-Position zur Carboxylgruppe deprotonieren, infolgedessen ein alternativer Reaktionsweg entlang eines Claisen-artigen Mechanismus eröffnet wird. Gleichermaßen muss die Elektrophilie des Carboxyl-Kohlenstoffatoms durch Mesomerie und Induktion erschlossen und die thermodynamische Stabilität der tetraedrischen Zwischenstufe in Abwägung einer negativen Reaktionsentropie gegenüber einem stabilisierenden anomeren Effekt begründet werden. Um die Eliminierung des Alkoxid-Ions von der Eliminierung des Hydroxid-Ions als Rückreaktion abzugrenzen, muss anhand fallvergleichender Struktur-Reaktivitäts-Betrachtungen die Basizität beider Teilchen und daraus resultierend deren Abgangsgruppenqualität bestimmt werden. Eine eindeutige Aussage zum Reaktionsverlauf erlaubt jedoch erst die abschließende Brønsted-Säure-Base-Reaktion. Aus der Strukturbetrachtung muss anhand der Mesomerie auf die potentielle Energie von Alkoxid- und Carboxylat-Ion und weiterführend auf die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen beiden geschlossen werden, in der die Irreversibilität dieses Schritts begründet liegt.

Der gewählte reaktionsmechanistische Kontext umfasst somit eine Reihe elementarer Prinzipien, entlang derer fachgerechte Problemlösungs- und Erklärungsstrategien zur Analyse, Erklärung und Vorhersage des Reaktionsmechanismus erarbeitet werden können. Der Schwerpunkt der Lerngelegenheit liegt hierbei auf der Prozessorientierung: Die logische Verknüpfung und kausale Begründung der Reaktionsschritte erfordert verschiedene Chaining-Strategien, in die umfangreiche strukturtheoretische Analysen eingebettet werden müssen. Strukturbetrachtungen müssen mindestens auf der Ebene von Lewis-Formeln erfolgen, die Diskussion des anomeren Effekts macht darüber hinaus den Einbezug relevanter Orbitalwechselwirkungen erforderlich. Aus strukturbezogenen Erkenntnissen müssen Energieunterschiede erschlossen und Aussagen zur Reaktivität getroffen werden, anhand derer der Mechanismus schließlich vollständig erklärt werden kann. Defizitäre Strategien, beispielsweise in Form produktorientierter Erklärungen, erscheinen aufgrund der Komplexität des Mechanismus wenig erfolgversprechend.

Um den Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse einer solchen strukturtheoretischen Analyse zugänglich zu machen, wurde ein Reaktionssystem konzipiert, das den Reaktionsweg als Sequenz aufeinanderfolgender Schritte diskret abbildet und evidenzgestützte Aussagen zu diesen Schritten erlaubt. In drei Modellreaktionen wird Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat (NaOEt), 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) und Natriumhydroxid (NaOH) als Nucleophilen zur Reaktion gebracht (Abbildung 1). Die Verwendung eines α-trifluorsubstituierten aliphatischen Esters lässt dabei nicht nur eine zügige Reaktion erwarten, sondern richtet zudem den Fokus auf den Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse, indem sie einen alternativen Reaktionsweg über einen Claisen-artigen Mechanismus ausschließt. Die Auswahl der Nucleophile eröffnet einen einfachen und zugleich robusten analytischen Zugang zu Informationen über den Verlauf jeder der drei Reaktion anhand von Leitfähigkeit und pH-Wert der Reaktionsgemische. Zur fachwissenschaftlichen Absicherung dieser Informationen erfolgten ^{19}F-NMR- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Analysen.

Die Addition konnte anhand der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit NaOEt abgebildet werden.[118,120] Dadurch, dass Nucleophil und Abgangsgruppe strukturanalog sind, entspricht der Eliminierungsschritt der Rückreaktion und es wird lediglich die tetraedrische Zwischenstufe im Gleichgewicht gebildet (Abbildung 1a). Der Reaktionsmechanismus endet nach der Addition, die in das Zentrum der strukturtheoretischen Analyse rückt. Da basische, hochleitfähige Ethanolat-Ionen im Gleichgewicht reagieren und kaum basische, gering leitfähige Zwischenstufen-Ionen entstehen, stützen experimentell erhobene Daten den Reaktionsverlauf dann, wenn ein sinkender Leitwert, aufgrund verbleibender Ethanolat-Ionen jedoch ein weiterhin basischer pH-Wert auftreten.

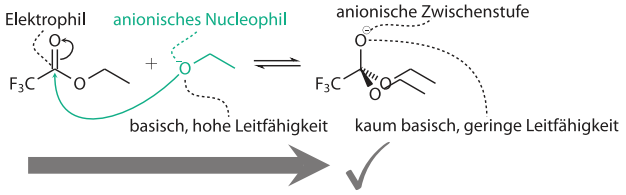
Die Eliminierung konnte als Folgeschritt konzeptionell ergänzt werden, indem Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP als neutralem Stickstoff-Nucleophil[121] zur Reaktion gebracht wurde. Analog zum Ethanolat-Ion addiert 4-DMAP an das Carboxyl-Kohlenstoffatom des Trifluoressigsäureethylesters[122,123] unter Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe. Neben der Rückreaktion ist die Eliminierung eines Ethanolat-Ions unter Bildung eines trifluoracylierten Pyridinium-Ions möglich (Abbildung 1b), die dem zweiten Schritt der alkalischen Esterhydrolyse entspricht und eine weitere Analyse eröffnet. Diese verbleibt jedoch auf strukturtheoretischer Ebene. Der Eliminierungsschritt konnte, mutmaßlich aufgrund der vergleichsweise schlechten Nucleofugie des Ethanolat-Ions, nicht experimentell realisiert werden, sodass im zugehörigen Experiment nur die zwitterionische Zwischenstufe entsteht. Nichtsdestoweniger bietet diese Reaktion didaktisches Potential, da Eigenschaften der Teilchen im Kontext des neutralen Nucleophils neu strukturtheoretisch analysiert und vorhergesagt werden müssen, um Aussagen zur Leitfähigkeit zu treffen. Experimentell erhobene Daten liefern dann Hinweise auf die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe, wenn der Leitwert des zuvor nahezu neutralen Reaktionsgemisches im Reaktionsverlauf ansteigt. Endgültige Erkenntnisse zur Reaktion erlauben an dieser Stelle jedoch nur NMR-spektroskopische Analysen.

Die Brønsted-Säure-Base-Reaktion konnte durch die Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit NaOH realisiert werden. In diesem Fall wird die vollständige alkalische Esterhydrolyse durchlaufen (Abbildung 1c), sodass der gesamte Reaktionsmechanismus einer strukturtheoretischen Analyse unterzogen werden kann. Aussagen zum Additions- und Eliminierungsschritt können in diesem Kontext auf der Grundlage der ersten beiden Reaktionen getroffen werden. Der abschließende Schritt kann anhand dieser Reaktion strukturtheoretisch untersucht werden und liefert über daraus hervorgehende Aussagen zur Lage des Gleichgewichts zwischen Alkoxid- und Carboxylat-Ion schließlich die kausale Erklärung für die thermodynamische Triebkraft der Gesamtreaktion. Experimentell erhobene Daten stützen diese Erklärung dann, wenn basische, hochleitfähige Hydroxid-Ionen vollständig verbraucht und kaum basische, gering leitfähige Carboxylat-Ionen gebildet werden und infolgedessen nicht nur der Leitwert, sondern auch der pH-Wert im Reaktionsverlauf sinkt.

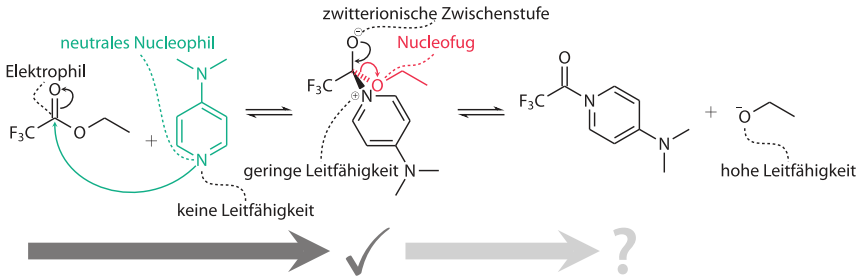
In dieser Form kann der Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse schrittweise prozessorientiert und konzeptbasiert unter Anknüpfung an bestehendes Vorwissen erarbeitet werden. Die Lerngelegenheit ist kompatibel zu den in Abschnitt 3.5 dargelegten neuartigen Lehrkonzepten. Sie eignet sich in diesem Zusammenhang nicht nur zur Einbettung in theoretische Lehr-Lern-Arrangements, sondern bietet in laborpraktischen Formaten Studierenden auch die Chance, eigenständig aussagekräftige experimentelle Daten zu erheben. Leitwert und pH-Wert der Reaktionsgemische ermöglichen einen leichten Zugang zu Informationen über den Reaktionsverlauf mittels einfacher Reaktions- und Messapparaturen, die den Durchführungs- und Auswertungsaufwand auf ein Minimum begrenzen. Der Zeitaufwand erscheint durch die zu erwartenden zügigen

Reaktionssystem zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse

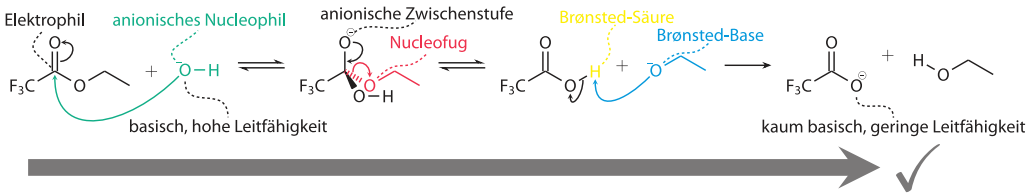
a) Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat



b) Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP



c) Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid



Σ) Reaktionmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse

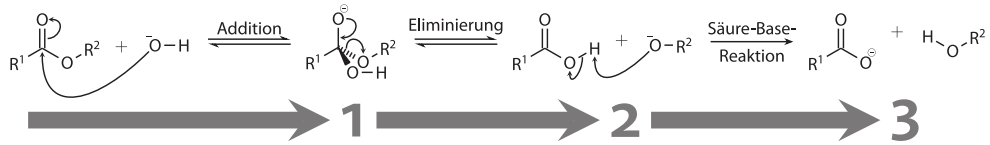


Abbildung 1: Reaktionssystem der Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse.

Reaktionen aller drei Nucleophile gleichermaßen gering. Die kostengünstigen, gut handhabbaren und vergleichsweise ungefährlichen Chemikalien sind zur Verwendung in den Laborpraktika geeignet. Entsprechend wird die Lerngelegenheit den Rahmenbedingungen der hochschuldidaktischen Praxis im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien auf konzeptioneller und organisatorischer Ebene gerecht.

3.3 Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte

Elektronische Substituenteneffekte stellen ein übergeordnetes, studien- und schulrelevantes Konzept der Organischen Chemie dar, das zur Erklärung des Einflusses von Strukturmerkmalen auf den Verlauf organisch-chemischer Reaktionen unerlässlich ist. In der Fachwissenschaft konnte ein solcher Einfluss anhand Linearer Freie-Enthalpie-Beziehungen, u. a. für die alkalische Hydrolyse substituierter Benzoesäureester, vergleichend erschlossen und so der Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität quantitativ beschrieben werden.[124–126] Konkurrenzreaktionen zur alkalischen Hydrolyse verschieden substituierter Benzoesäureester bieten erhebliches Gestaltungspotential für eine Lerngelegenheit zur weiteren Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung auf der Grundlage des in Abschnitt 3.2 entworfenen Reaktionssystems. Entsprechende, auf der Struktur- und Energieebene im Detail beschriebene Reaktionen[127] sind geeignet, um die Auswirkungen mesomerer und induktiver Effekte auf den Reaktionsverlauf über Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen differenziert strukturtheoretisch zu analysieren. Substituenten können in diesem Zusammenhang mehrere, mitunter konkurrierende Effekte zeigen. Überwiegen elektronenziehende Effekte, resultiert daraus ein aktivierender/stabilisierender Einfluss, infolgedessen eine schnellere Reaktion über einen energetisch niedrigeren Übergangszustand und eine thermodynamisch stabilere tetraedrische Zwischenstufe eintritt. Überwiegen hingegen elektronenschiebende Effekte, resultiert daraus ein desaktivierender/destabilisierender Einfluss, der zu einer verlangsamten Reaktion über einen energetisch höheren Übergangszustand und eine thermodynamisch instabilere tetraedrische Zwischenstufe führt.

Zur Erklärung mesomerer und induktiver Effekte müssen kontextübergreifend relevante Fachkonzepte herangezogen werden. Bei mesomeren Effekten steht das Mesomerie-Konzept im Vordergrund, wohingegen induktive Effekte vorrangig durch das Induktions-Konzept und in bestimmten Fällen durch Hyperkonjugation begründbar sind. Die relative Stellung des Substituenten zum reaktiven Zentrum kann neben einer veränderten Wirkung zudem auch eine sterische Hinderung zur Folge haben. Der Einfluss eines Substituenten auf den Reaktionsverlauf kann erst dann kausal erklärt werden, wenn in relativen Fallvergleichen aus strukturbezogenen Erkenntnissen Aussagen zu Energieunterschieden zwischen an der Reaktion beteiligten Teilchen und weiterführend zwischen intermediären Zuständen getroffen werden. Letztere können hilfsweise über das Hammond-Postulat und das Bell-Evans-Polanyi-Prinzip erschlossen werden. Im Falle konkurrierender Effekte können bisweilen nur experimentell erhobene Daten eindeutige Antworten liefern.

Die Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte fußt somit auf einer Vielzahl elementarer Prinzipien. Innerhalb des gewählten reaktionsmechanistischen Kontexts muss bestehendes Vorwissen zu Fachkonzepten entlang fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien angewendet, vernetzt und differenziert werden, um sukzessive

Wissen zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte aufzubauen. Die Konzeptbasierung bildet hierbei den Schwerpunkt der Lerngelegenheit: Erst durch die Integration verschiedener Konzepte können strukturtheoretische Analysen Erklärungen zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte liefern. Hierzu müssen in Fallvergleichen aus Strukturbetrachtungen anhand von Lewis-Formeln und Orbitaldarstellungen Aussagen zu Energieunterschieden auf verschiedenen Stufen des Reaktionsmechanismus getroffen, auf Übergangszustände transferiert und im Falle einander entgegenstehender Konzepte mit experimentellen Befunden in Einklang gebracht werden. Defizitäre Strategien, die beispielsweise auf vereinfachte Kategorisierungen *von* oder Heuristiken *zu* elektronischen Substituenteneffekten gestützt sind, führen in diesem Kontext zu keinen zufriedenstellenden Erklärungen.

Um einen geordneten Zugang zu vergleichenden Struktur-Reaktivitäts-Betrachtungen auf theoretischer und laborpraktischer Ebene zu schaffen, wurde ein Reaktionssystem entwickelt, das den Einfluss von Strukturmerkmalen diskret abbildet und die Ausprägungen elektronischer Substituenteneffekte differenziert erschließt. Aufbauend auf der zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse entworfenen Reaktion eines Esters mit einem Hydroxid (Abbildung 1c) wurden vier Fallvergleiche entwickelt, die jeweils eine Kategorie elektronischer Substituenteneffekte sowie deren Stellungsabhängigkeit in den Fokus rücken. Als Referenzreaktion dient die alkalische Hydrolyse von Benzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (Abbildung 2, schwarz). Jeder Fallvergleich umfasst neben der Referenzreaktion die Hydrolyse zweier strukturanaloger substituierter Benzoesäureethylester, die spezifische Facetten elektronischer Substituenteneffekte repräsentieren. Die Auswahl eines phenylsubstituierten Esters als strukturelle Grundlage ermöglicht den systematischen Vergleich verschiedener Substitutions- und Stellungsvarianten (*ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung) anhand einer stets nach dem gleichen Mechanismus verlaufenden Modellreaktion. Dadurch, dass mesomere Effekte in diesem reaktionsmechanistischen Kontext nur indirekt auf das reaktive Zentrum wirken, werden detaillierte strukturtheoretische Analysen erforderlich. Für Informationen zum Reaktionsverlauf kann auf die in Abschnitt 3.2 beschriebene Analytik zurückgegriffen werden. Die Verwendung von TBAH stellt, neben der guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, aufgrund des raumgreifenden Tetrabutylammonium-Ions auch sicher, dass der Verbrauch hochleitfähiger Hydroxid-Ionen mit fortschreitender Reaktion zu deutlich sinkenden Leitwerten führt. Diese Informationen wurden mittels ^{13}C-NMR- sowie ergänzender *In-situ*-FTIR-spektroskopischer Analysen fachwissenschaftlich abgesichert.

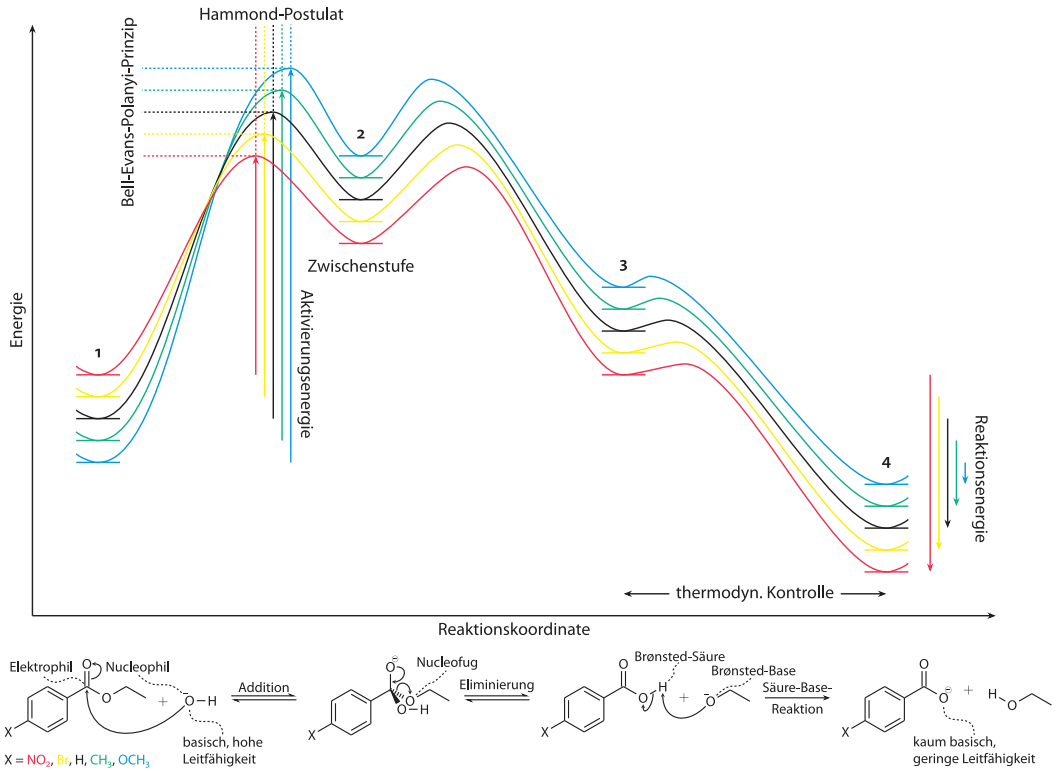
Die Wirkungsweise mesomerer Effekte konnte durch die vergleichende Hydrolyse von 4-Nitrobenzoesäureethylester und 4-Methoxybenzoesäureethylester abgebildet werden. 4-Nitrobenzoesäureethylester dient der Erarbeitung des –M-Effekts. Dieser wirkt vom *para*-ständigen Nitro-Substituenten gemäß dem Phenylogie-Prinzip über das delokalisierte π-Elektronen-System des Phenyl-Rings bis zum dem Carboxyl-Kohlenstoffatom α-ständigen *ipso*-Kohlenstoffatom. Entlang der σ-Bindung zwischen diesen beiden

Kohlenstoffatomen tritt infolgedessen ein induktiver Effekt auf, durch den der –M-Effekt indirekt auf das reaktive Zentrum wirkt und dessen Ladungsdichte verringert (Abbildung 2, rot). Strukturtheoretisch kann mittels mesomerer Grenzformeln eine aktivierende/stabilisierende Wirkung und folglich eine im Vergleich zur Referenz beschleunigte Reaktion vorhergesagt werden. 4-Methoxybenzoesäureethylester dient der Betrachtung des +M-Effekts, der auf umgekehrtem Weg zu einer erhöhten Ladungsdichte am reaktiven Zentrum führt (Abbildung 2, blau). Entsprechend kann eine desaktivierende/destabilisierende Wirkung und resultierend eine verlangsamte Reaktion begründet werden. Die Substituenten beider Verbindungen zeigen zusätzlich einen nachrangigen –I-Effekt, der in die Erklärung einbezogen, jedoch nicht in deren Mittelpunkt gestellt werden sollte. Die isolierte Diskussion des –I-Effekts kann stattdessen anhand der Hydrolyse von 4-Brombenzoesäureethylester erfolgen. Da basische, hochleitfähige Hydroxid-Ionen vollständig verbraucht werden und kaum basische, gering leitfähige Carboxylat-Ionen entstehen, sinken in allen Fällen der Leitwert und pH-Wert im Reaktionsverlauf. Experimentell erhobene Daten stützen diese Erklärungen dann, wenn beide Werte im Falle von 4-Nitrobenzoesäureethylester wesentlich schneller, im Falle von 4-Methoxybenzoesäureethylester hingegen wesentlich langsamer als in der Referenzreaktion abfallen.

Die Wirkungsweise induktiver Effekte konnte anhand der Hydrolyse von 4-Brombenzoesäureethylester und 4-Methylbenzoesäureethylester in einem separaten Fallvergleich zugänglich gemacht werden. 4-Brombenzoesäureethylester eignet sich zur Diskussion des –I-Effekts. Der deutlich elektronegative *para*-ständige Brom-Substituent wirkt durch Induktion unmittelbar auf das reaktive Zentrum, dessen Ladungsdichte dadurch verringert wird (Abbildung 2, gelb). Strukturtheoretisch kann aus Lewis-Formeln ein aktivierender/stabilisierender Effekt und folglich eine im Vergleich zur Referenz beschleunigte Reaktion erschlossen werden. Zugleich weist der Substituent einen entgegengerichteten schwachen +M-Effekt auf, der in diesem Zusammenhang jedoch vernachlässigbar ist. 4-Methylbenzoesäureethylester dient der Betrachtung des +I-Effekts. Dieser Fall erschließt eine weitere Facette induktiver Effekte, da die Wirkung des *para*-ständigen Methyl-Substituenten nicht vorrangig durch dessen Elektronegativität, sondern durch eine Hyperkonjugation bestimmt ist. Sie tritt zwischen einem vollbesetzten σ-Orbital einer C–H-Bindung des Substituenten und dem delokalisierten π-Elektronen-System des Phenyl-Rings auf und führt zu einer erhöhten Ladungsdichte am reaktiven Zentrum (Abbildung 2, grün). In der strukturtheoretischen Analyse müssen daher die Orbitalwechselwirkungen berücksichtigt werden, mit denen ein desaktivierender/destabilisierender Effekt und eine im Vergleich zur Referenz verlangsamte Reaktion erklärt werden kann. Experimentell erhobene Daten bestätigen diese Erkenntnisse, wenn Leitwert und pH-Wert im Falle von 4-Brombenzoesäureethylester schneller, im Falle von 4-Methylbenzoesäureethylester hingegen langsamer als in der Referenzreaktion abnehmen.

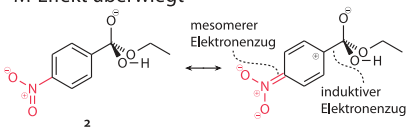
Reaktionssystem zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte

Energieunterschiede

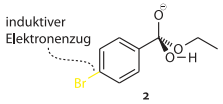


Strukturmerkmale

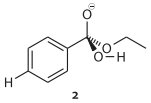
4-Nitrobenzoesäureethylester
- –M-Effekt überwiegt



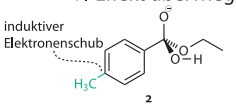
4-Brombenzoesäureethylester
- –I-Effekt überwiegt



Benzoesäureethylester
- Referenzverbindung



4-Methylbenzoesäureethylester
- +I-Effekt überwiegt



4-Methoxybenzoesäureethylester
- +M-Effekt überwiegt

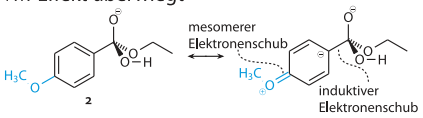


Abbildung 2: Reaktionssystem der Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte.

Die Stellungsabhängigkeit mesomerer Effekte wird beurteilbar, indem unterschiedliche Stellungen desselben Substituenten relativ zum reaktiven Zentrum miteinander verglichen werden. Für mesomere Effekte konnte hierzu ein Vergleich von 4-Methoxy- und 3-Methoxybenzoesäureethylester realisiert werden. Während der Methoxy-Substituent in *para*-Stellung den bereits erläuterten Effekt zeigt, geht dessen Wirkung in *meta*-Stellung weitgehend verloren: Der +M-Effekt führt in diesem Fall zu einer partiell negativen Ladung der beiden zum reaktiven Zentrum β-ständigen Kohlenstoffatome. Die Induktion entlang der σ-Bindungen zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen und dem Carboxyl-Kohlenstoffatom ist distanzbedingt gering, sodass dessen Ladungsdichte nahezu unbeeinflusst bleibt. Strukturtheoretisch kann die kaum vorhandene Wirkung anhand mesomerer Grenzformeln unter Berücksichtigung der Induktion erklärt und auf eine im Vergleich zur Referenzreaktion annähernd unveränderte Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden. Aufgrund des in *meta*-Stellung distanzbedingt weiter in den Vordergrund rückenden –I-Effekts des Methoxy-Substituenten erlauben jedoch erst experimentell erhobene Daten eine endgültige Erklärung des Reaktionsverlaufs.

Die Stellungsabhängigkeit induktiver Effekte konnte analog zu der mesomerer Effekte durch den Vergleich unterschiedlicher Stellungen eines ausschließlich induktiv wirkenden Substituenten abgebildet werden. Hierzu dient der Fallvergleich von 4-Methyl- und 2-Methylbenzoesäureethylester. Während in *para*-Stellung der bereits erläuterte Effekt eintritt, sollte der +I-Effekt auf das Carboxyl-Kohlenstoffatom in *ortho*-Stellung distanzbedingt stärker ausgeprägt sein. Jedoch darf in diesem Fall die sterische Hinderung nicht unberücksichtigt bleiben, die zu kompetitiven Effekten führt: in *ortho*-Stellung erschwert der Methyl-Substituent die Addition des Nucleophils und bedingt eine erhöhte sterische Spannung der tetraedrischen Zwischenstufe. Zugleich stört er jedoch die coplanare Ausrichtung von Phenyl-Ring und Ethoxycarbonyl-Gruppe, wodurch die Hyperkonjugation vermindert wird. In die strukturtheoretische Analyse müssen daher die verschiedenen Orbitalwechselwirkungen einbezogen werden, anhand derer nicht nur die Hyperkonjugation, sondern auch die divergenten Effekte sterischer Hinderung diskutiert werden können. Anschlussfähiges Vorwissen hierzu erschließt eine Lerngelegenheit zur sterischen Hinderung.[128] Bleibt der strukturtheoretisch kaum abschätzbare Einfluss sterischer Hinderung auf die Konformation unberücksichtigt, kann eine desaktivierende/destabilisierende Wirkung und eine im Vergleich zur Referenz verlangsamte Reaktion vorhergesagt werden. Die endgültige Erklärung des Reaktionsverlaufs kann jedoch erst durch experimentell erhobene Daten erfolgen.

Nach diesem Konzept eröffnet die Lerngelegenheit einen differenzierten Zugang zu zahlreichen Facetten elektronischer Substituenteneffekte. Sie knüpft hierbei nicht nur inhaltlich an die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse (Abschnitt 3.2) an, sondern vereint auch deren konzeptionelle Vorzüge mit einem erweiterten didaktischen Potential zur Implementation in Lehr-Lern-Arrangements: Die insgesamt vier Fallvergleiche können beliebig zu CC-Sets kombiniert und

in einen CPOE-Zyklus eingebettet werden (Abbildung 3). Denkbar sind in diesem Zusammenhang sowohl deduktive Formate, die zunächst strukturtheoretisch erarbeitete Erklärungen einer nachfolgenden experimentellen Prüfung unterziehen (Abbildung 3, äußerer Zyklus), als auch induktive Ansätze, die ausgehend von zuvor experimentell erhobenen Daten neue Fragestellungen aufwerfen (Abbildung 3, innerer Zyklus). Letztere erscheinen insbesondere dann geeignet, wenn Studierenden keine unmittelbare Möglichkeit zur eigenständigen Datenerhebung in einem laborpraktischen Format gegeben ist und innerhalb eines ausschließlich theoretischen Lehr-Lern-Arrangements auf bereits erhobene Datensätze zurückgegriffen werden muss.

CPOE-Zyklus zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte

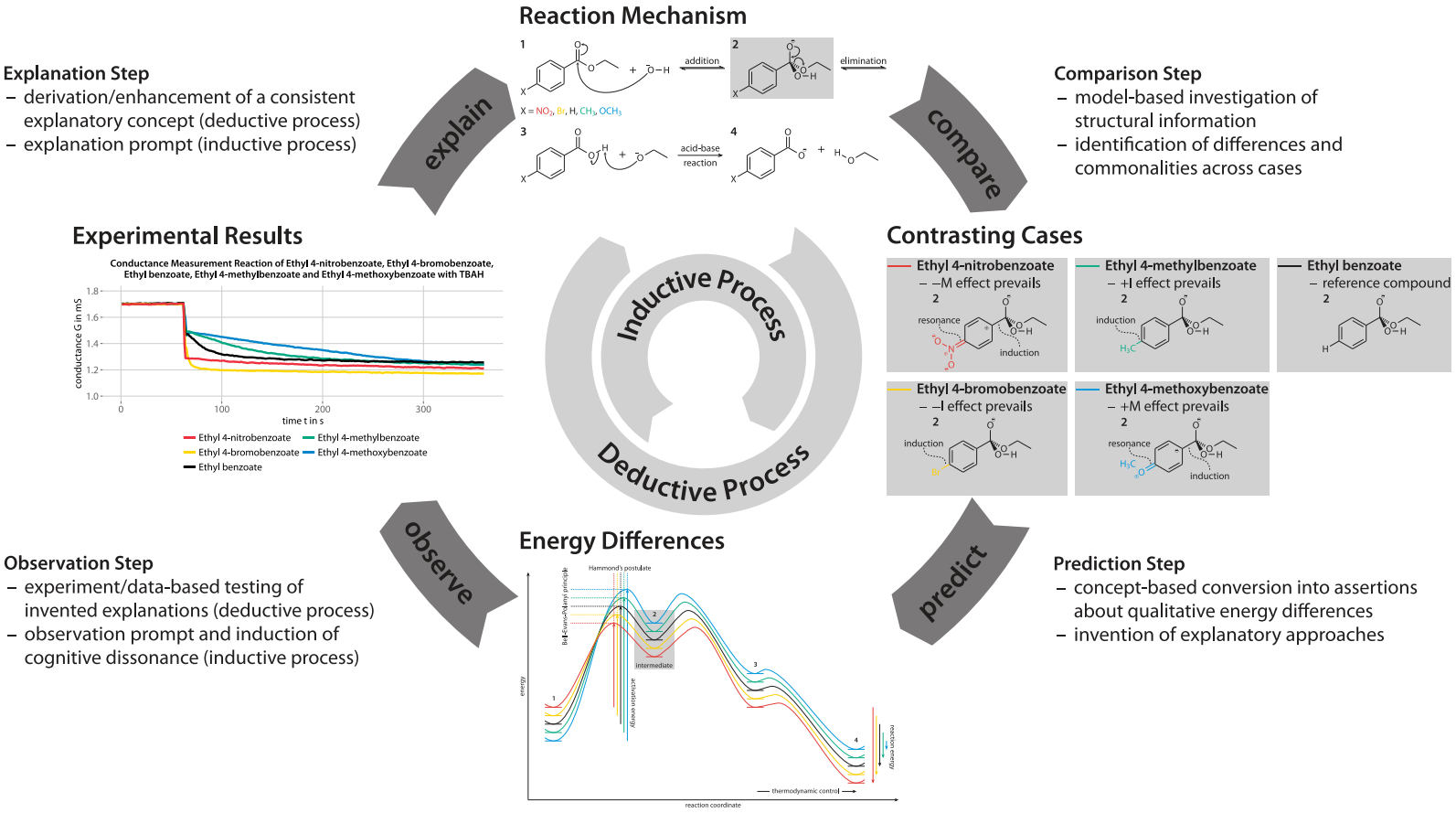


Abbildung 3: CPOE-Zyklus der Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte.

3.4 Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen

Der schrittweise selektive Aufbau von Kohlenstoff-Gerüsten stellt ein vorrangiges Syntheseziel in der Organischen Chemie dar. Die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erfolgt in diesem Zusammenhang klassisch über die Erzeugung von Enolaten und deren Weiterreaktion als Kohlenstoff-Nucleophile. Dieser Reaktionsweg wird eröffnet, indem im ersten Schritt in α-Stellung Akzeptor-substituierte und infolgedessen C-H-acide Carbonylverbindungen in einer Brønsted-Säure-Base-Reaktion mit geeigneten Basen deprotoniert und resonanzstabilisierte Enolate gebildet werden. Im zweiten Schritt werden diese Enolate mit Kohlenstoff-Elektrophilen zur Reaktion gebracht und so durch einen nucleophilen Angriff Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft. Als geeignete Elektrophile dienen neben Carbonyl- und Carboxylverbindungen sowie deren Derivaten u. a. auch Halogenalkane, mit denen eine S_N2-Reaktion erfolgt. Während dieser Reaktionsweg in der organischen Synthesechemie von hoher Relevanz ist, wurde ihm in fachdidaktischen Kontexten bislang kaum Bedeutung beigemessen. Durch die Zusammensetzung aus Elementarreaktionen, die ebenso wie die zugrundeliegenden Fachkonzepte grundsätzlich studien- und schulrelevant sind, bietet dieser reaktionsmechanistische Kontext jedoch eine geeignete fachwissenschaftliche Ausgangsbasis zur Förderung kausalen mechanistischen Argumentierens zu unbekannten Reaktionen.

Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus müssen die grundlegenden Reaktionsschritte prozessorientiert vorhergesagt und über Struktur-Reaktivitäts-Betrachtungen begründet werden. Für die initiale Brønsted-Säure-Base-Reaktion müssen die Funktionen der Reaktionspartner ermittelt, die thermodynamisch kontrollierte Reaktion von einer alternativen kinetischen Kontrolle abgegrenzt und über die thermodynamische Stabilität der korrespondierenden Base die Lage des Gleichgewichts beurteilt werden. In der Resonanzstabilisierung des entstehenden Enolats liegt hierbei die C-H-Acidität der Akzeptor-substituierten Carbonylverbindung begründet. Die nachfolgende S_N2-Reaktion mit einem primären Halogenalkan erfordert die Identifikation geeigneter elektrophiler und nucleophiler Zentren: Das *Hard-and-Soft-Acids-and-Bases*-Konzept (HSAB-Konzept) erlaubt die Vorhersage, dass nicht das stärker negativ geladene *Sauerstoffatom*, sondern das reaktive *Kohlenstoffatom* eines Enolats das elektrophile Kohlenstoffatom des Halogenalkans in einer konzertierten orbitalkontrollierten Reaktion unter Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-σ-Bindung nucleophil angreift. Dem Element Kohlenstoff kommt im Kontext dieser Reaktion somit eine komplementäre Funktion zu, einerseits als *nucleophiles* Zentrum des Enolats und andererseits als *elektrophiles* Zentrum des Halogenalkans. Dass dieser Schritt kinetisch kontrolliert und irreversibel ist, kann strukturtheoretisch aus dem Vergleich der potentiellen Energien von Zwischenstufe und Produkt und daraus hervorgehenden Erkenntnissen zur Lage des Übergangszustands vorhergesagt werden und erklärt die Triebkraft der Gesamtreaktion.

Der gewählte Kontext erfordert mechanistisches Argumentieren entlang verschiedener Chaining-Strategien, in die umfangreiches Vorwissen zu bekannten Reaktionsmustern und Fachkonzepten integriert werden muss, um den Reaktionsverlauf kausal zu erklären. Entsprechend stellt hierbei der Transfer den Schwerpunkt der Lerngelegenheit dar: Der Reaktionsmechanismus kann erst dann plausibel vorhergesagt werden, wenn Teilchenfunktionen auf der Ebene von Lewis-Formeln und Orbitaldarstellungen differenziert geklärt, thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Schritte strukturtheoretisch bestimmt und daraus Erkenntnisse zu Gleichgewichtslagen und Reaktionsgeschwindigkeiten gewonnen werden. Die Neuartigkeit dieses Kontexts, die gestufte Struktur des Reaktionsmechanismus und die aus unterschiedlichen Teilchenfunktionen resultierenden divergenten Reaktionsmöglichkeiten bieten in diesem Zusammenhang kaum Ansatzpunkte für defizitäre Strategien. Stattdessen werden fachgerechte Problemlösungs- und Erklärungsstrategien herausgefordert, die an dieser Stelle den Zugang zu unbekannten Reaktionswegen eröffnen und mit der Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eines der substanziellen Ziele der organischen Synthesechemie in den Fokus rücken.

Um die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen über S_N2-Reaktionen von Enolaten mit primären Halogenalkanen nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell zu erschließen, wurde ein Reaktionssystem entworfen, das beide Reaktionsschritte diskret abbildet und den Rückgriff auf bereits vorhandene Methoden für evidenzgestützte Aussagen zum Reaktionsverlauf ermöglicht. In einer zweischrittigen Modellreaktion wird 4,4'-Dinitrodiphenylmethan zunächst mit 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) zur Reaktion gebracht und anschließend mit 1-Brompentan versetzt (Abbildung 4). Ein zweifach 4-nitrophenylsubstituiertes Alkan bietet eine vergleichsweise übersichtliche Struktur mit hoher C-H-Acidität, die nicht nur eine leichte Deprotonierung zulässt, sondern zugleich einen alternativen Reaktionsweg über einen Aldol-artigen Mechanismus ausschließt, wie er im Falle unsymmetrischer Ketone möglich wäre. Eine Abgrenzung der Funktion des aliphatischen Kohlenstoffatoms zu der eines benachbarten Sauerstoffatoms nach dem HSAB-Konzept ist in diesem Fall nicht notwendig. Das entstehende, zu Enolaten strukturanaloge Nitronat-Ion weist ein über beide Nitrophenyl-Ringe und das reaktive Zentrum ausgedehntes delokalisiertes π-Elektronen-System auf, das über eine hohe Resonanzstabilisierung hinaus auch eine Farbigkeit erwarten lässt, die mit der Weiterreaktion wieder verschwinden sollte. TBD ermöglicht als neutrale Stickstoff-Base eine ausreichende, jedoch nicht quantitative Deprotonierung und erlaubt zugleich die Verwendung der Leitfähigkeitsanalytik als Zugang zu Informationen über den Verlauf der Reaktion. Zur fachwissenschaftlichen Absicherung dieser Informationen erfolgten ^{1}H-NMR-spektroskopische Analysen.

Die Enolat-Bildung konnte durch die Erzeugung eines strukturanalogen Nitronats[129,130] über die Reaktion von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan mit TBD nachgestellt werden. Die Deprotonierung des Edukts führt im Gleichgewicht zu einer resonanzstabilisierten anionischen Zwischenstufe (Abbildung 4a) und rückt die Funktion der Teilchen im Kon-

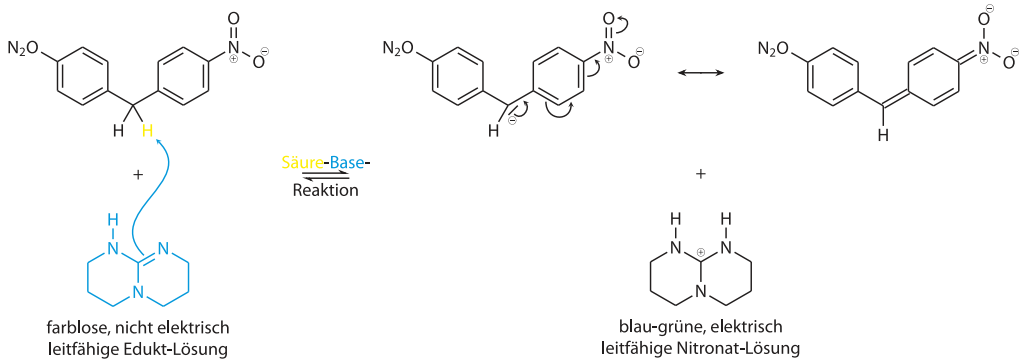
text einer thermodynamisch kontrollierten, reversiblen Gleichgewichtsreaktion in den Mittelpunkt der strukturtheoretischen Analyse. Anhand von Struktur-Reaktivitäts-Betrachtungen müssen das aliphatische Kohlenstoffatom des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans als Protonen-Donator und die C=N-Doppelbindung von TBD als Protonen-Akzeptor identifiziert werden. Nachfolgend sind über die Mesomerie des Nitronat-Ions als korrespondierender Base Aussagen zu dessen potentieller Energie möglich, anhand derer die Lage des Gleichgewichts beurteilt werden kann. Anschlussfähiges Vorwissen hierzu eröffnen die Lerngelegenheiten zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse (Abschnitt 3.2) und zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte (Abschnitt 3.3). Da aus neutralen Edukten eine anionische Zwischenstufe mit einem ausgedehnten delokalisierten π-Elektronen-System gebildet wird, stützt ein ansteigender Leitwert strukturtheoretisch gewonnene Erkenntnisse, die mit einer beobachtbaren Färbung des Reaktionsgemisches weiter untermauert werden.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung konnte realisiert werden, indem das eingangs erzeugte Nitronat-Ion *in situ* mit 1-Brompentan zur Reaktion gebracht wurde. In einer S_N2-Reaktion entsteht unter Abgang eines Bromid-Ions eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Abbildung 4b). Ausgangspunkt der strukturtheoretischen Analyse dieses Schritts bilden wiederum die Funktionen der reagierenden Teilchen, dieses Mal jedoch im Kontext einer kinetisch kontrollierten, irreversiblen Reaktion. Das aliphatische Kohlenstoffatom des Nitronat-Ions muss als Elektronenpaar-Donator und das zum Brom-Substituenten α-ständige *ipso*-Kohlenstoffatom des 1-Brompentans als Elektronenpaar-Akzeptor identifiziert werden. Um den nucleophilen Angriff zu erklären, mit dem zugleich ein Bruch der C–Br-Bindung unter einer *Walden*-Umkehr erfolgt, ist der Einbezug auftretender Orbitalwechselwirkungen unerlässlich. Anschlussfähiges Vorwissen hierzu bietet eine Lerngelegenheit zu S_N2-Reaktionen.[131] Nachfolgend können anhand der Strukturen Aussagen zu deren potentieller Energie und weiter zur potentiellen Energie des Übergangszustands getroffen werden, die einen kinetisch kontrollierten, irreversiblen Reaktionsverlauf begründen. Da im Zuge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung hochleitfähige Bromid-Ionen entstehen und zugleich die Konjugation des π-Elektronen-Systems über das reaktive Zentrum unterbrochen wird, bestätigen ein weiter ansteigender Leitwert und eine gleichzeitige Entfärbung des Reaktionsgemisches diese Erklärungen.

In dieser Form wird die Einbettung einer völlig neuen Reaktion in hochschuldidaktische Lehr-Lern-Arrangements für die Lehrerbildung möglich und eine Chance zum kausalen mechanistischen Argumentieren in unbekannten reaktionsmechanistischen Kontexten eröffnet. Sie knüpft unmittelbar an die Lerngelegenheiten zu den Reaktionsmechanismen der alkalischen Esterhydrolyse und der S_N2-Reaktion sowie zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte an, die transferfähiges Vorwissen für die strukturtheoretische Analyse erschließen. Der Zugang zu Informationen über den Reaktionsverlauf ist analog zu diesen möglich, sodass der Vorteil eines minimalen Durchführungs-, Analyse- und Zeitaufwands erhalten bleibt und die Lerngelegenheit den

Reaktionssystem zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen

a) Reaktion von 4,4′-Dinitrodiphenylmethan mit TBD



b) *In-situ*-Weiterreaktion des Nitronat-Ions mit 1-Brompentan

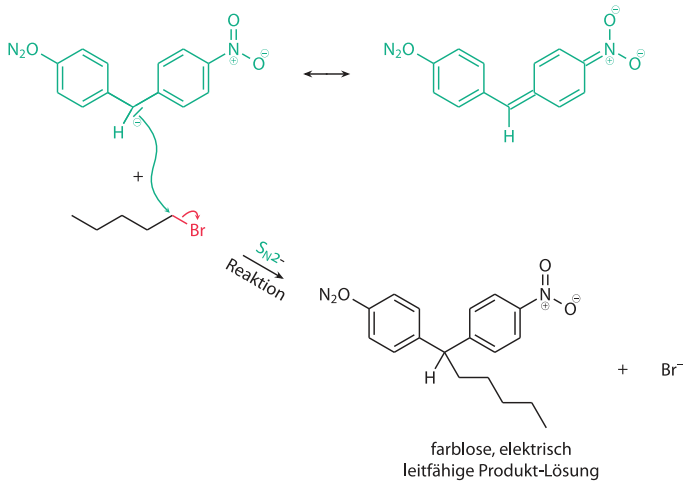


Abbildung 4: Reaktionssystem der Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

Rahmenbedingungen der hochschuldidaktischen Praxis im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien auf konzeptioneller und organisatorischer Ebene gerecht wird. Angesichts der Neuartigkeit und Komplexität dieser Modellreaktion sollten darauf gestützte Lehr-Lern-Arrangements möglichst fokussiert gestaltet und allzu umfangreiche Fallvergleiche vermieden werden.

3.5 Lehrkonzept zu ProfiWerk und PraxisLab Chemie

Das Erlernen fachgerechter Denkweisen stellt für angehende Lehrkräfte nur den ersten Schritt der Professionalisierung dar. Ein zweiter Schritt umfasst den Erwerb fachdidaktischen und bildungswissenschaftlichen Wissens zur Planung, Durchführung und Reflexion schulischer Vermittlungsprozesse, die Schülerinnen und Schülern einen Zugang zu diesen Denkweisen eröffnen. Der in der vorliegenden Arbeit entwickelte Ansatz schafft eine geeignete fachdidaktische Ausgangsbasis für ein universitäres Lehrkonzept, das die erkenntnistheoretischen, lernpsychologischen und konzeptionellen Grundlagen zur Gestaltung verständnisorientierter Lerngelegenheiten expliziert und Studierenden Entwurf, Realisierung und unterrichtliche Erprobung eigener Lerngelegenheiten zu schulrelevanten Reaktionen ermöglicht. Einen übergeordneten theoretischen und curricularen Rahmen zur Entwicklung und Implementation eines solchen Lehrkonzepts stellt die an der Philipps-Universität Marburg im Zuge der Qualitätsoffensive Lehrerbildung mit dem fächerübergreifenden Projekt *Gymnasiale Lehrerbildung in Marburg: professionell, praktisch, gut* (ProPraxis) eingeleitete Reform der Studiengänge für das Lehramt an Gymnasien zur Verfügung (Abbildung 5). Der dem Projekt zugrundeliegende Ansatz sieht die kohärente und praxisorientierte Professionalisierung angehender Lehrkräfte im Spannungsfeld von Fachwissenschaft, Fachdidaktik, Bildungswissenschaften und schulpraktischen Erfahrungen nach der Leitidee des *doppelten Praxisverständnisses* vor. Die curriculare Grundstruktur der reformierten Studiengänge besteht aus insgesamt fünf *Marburger Praxismodulen* (MPM), die in den Fachdidaktiken der Studienfächer sowie im *Erziehungs- und Gesellschaftswissenschaftlichen Studium für das Lehramt* (EGL) verortet sind und einen integrativen Rahmen für das Studium bieten (Abbildung 5, links). Den Kern dieser Struktur bilden die fachdidaktischen Module *ProfiWerk* und *PraxisLab*, die Raum für die fachspezifische Etablierung neuer universitärer Lehrkonzepte bieten.

Die Leitidee des doppelten Praxisverständnisses sieht die Professionalisierung angehender Lehrkräfte als zweistufigen Lehr-Lern-Prozess vor. Die *erste Praxis* umfasst die Reflexion, Strukturierung und Vernetzung bestehender fachlicher Wissensstrukturen als Vorgang individueller Wissenskonstruktion in Ausrichtung an der epistemischen Praxis des Studienfachs und die weiterführende Verwendung dieses Wissens zur Planung schulischer Vermittlungsprozesse. Die Planung erfolgt in den Teilschritten der *Elementarisierung*, *Rekonstruktion* und *Inszenierung* geeigneter Fachgegenstände zu Lerngegenständen zunächst auf universitärer Ebene. Die *zweite Praxis* beinhaltet die Durchführung der zuvor geplanten Vermittlungsprozesse und führt den Professionalisierungsprozess mit den Teilschritten der *Inszenierung* und *Reflexion* auf schulpraktischer Ebene fort. Die jeweils einsemestrigen Module ProfiWerk und PraxisLab setzen die erste und zweite Praxis in einem fachspezifischen, über die Domänen des Professionswissens vernetzten Lehr-Lern-Prozess konsekutiv um. ProfiWerk umfasst die Teilschritte der ersten Praxis, mit PraxisLab erfolgt im anschließenden Semester der Übergang zur zweiten Praxis (Abbildung 5, Mitte).

Ein solcher Professionalisierungsprozess setzt Fachwissen voraus, das eine notwendige, jedoch nicht hinreichende Bedingung darstellt und erst durch die Integration fachdidaktischen und bildungswissenschaftlichen Wissens sowie schulpraktischer Erfahrungen zu einem eigenständigen unterrichtspraktischen Handeln befähigt. Der Schwerpunkt des Lehr-Lern-Prozesses liegt daher auf der Kohärenz: Im Fach Chemie muss zunächst fachliches Vorwissen entlang prozessorientierter und konzeptbasierter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien strukturiert und vernetzt werden, um der Elementarisierung von Fachgegenständen dienen zu können. In der Verknüpfung mit fachdidaktischen Ansätzen wird die Rekonstruktion von Fachgegenständen zu Lerngegenständen möglich, die unter Berücksichtigung bildungswissenschaftlicher Aspekte in Form von Lerngelegenheiten *für* schulische Vermittlungsprozesse inszeniert und weiterführend *in* diesen Vermittlungsprozessen verwendet werden können.

Um diesen Professionalisierungsprozess im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien zu verankern, wurde ein Lehrkonzept für die Module ProfiWerk und PraxisLab Chemie entwickelt und implementiert, das alle Teilschritte in geeigneten Formaten umsetzt und in den curricularen Rahmen des Studiengangs einbettet. Den fachlichen Schwerpunkt bilden Reaktionsmechanismen und übergeordnete Modelle der Organischen Chemie in der Sekundarstufe II.

ProfiWerk Chemie umfasst ein Seminar mit integriertem Laborpraktikum, in dem nach einer einführenden Problemeröffnung zunächst die Elementarisierung und theoretische Rekonstruktion schulrelevanter Themen erfolgt. Daran schließt die laborpraktische Rekonstruktion eines ausgewählten Themas an. In der abschließenden Inszenierung werden die Ergebnisse vorangegangener Phasen zu unterrichtsgeeigneten Lerngelegenheiten zusammengeführt und präsentiert (Abbildung 5, rechts).

Die Problemeröffnung konnte in Form einer Gegenüberstellung defizitärer und fachgerechter Erklärungsstrategien umgesetzt werden. Am Beispiel einer Konkurrenzreaktion werden zunächst vereinfachte Heuristiken und anschließend eine prozessorientierte, konzeptbasierte Erklärungsstrategie vorgestellt. Im Plenum müssen beide Strategien diskutiert und gegeneinander abgegrenzt werden. Am Beispiel einer zweiten Konkurrenzreaktion wird letztere Strategie expliziert. Zur Strukturierung des zugehörigen Fachwissens werden die *Basiskonzepte der Chemie*[28] literaturgestützt erarbeitet.

Die Elementarisierung reaktionsmechanistischer Fachgegenstände wurde durch weitere, ähnlich geartete Problemstellungen abgebildet. Als Aufgabenformate dienen eine Konkurrenzreaktion, in der zwei Reaktionsmechanismen möglich sind, und eine Konkurrenzreaktion, die nach demselben Reaktionsmechanismus verläuft, jedoch strukturbedingt unterschiedliche relative Reaktivitäten aufweist. Beide Beispiele müssen im Plenum nach dem ICC-Ansatz erarbeitet werden. Zur übergeordneten Systematisierung

entsprechender Erklärungen wird Goodwins Modell zu Erklärungen in der Organischen Chemie[13] literaturgestützt eingeführt.

Die theoretische Rekonstruktion ist als Gruppenarbeit an einem selbstgewählten reaktionsmechanistischen Fachgegenstand vorgesehen. Der Reaktionsmechanismus muss zunächst elementarisiert und anschließend entlang der zugrundeliegenden Reaktionsmuster und Fachkonzepte nach dem ICC-Ansatz zu Vergleichsreaktionen rekonstruiert werden. Begleitend erfolgt die literaturgestützte Erarbeitung diagnostizierter Defizite Lernender im Umgang mit reaktionsmechanistischen Problemstellungen.[50,65] In Vorbereitung der laborpraktischen Rekonstruktion müssen Schlüsselexperimente und zugehörige Reaktions- und Messapparaturen entworfen werden.

Die laborpraktische Rekonstruktion wurde in ein Praktikum eingebettet, das die eigenständige Entwicklung der zum theoretisch rekonstruierten Lerngegenstand entworfenen Schlüsselexperimente umfasst. In der laborpraktischen Entwicklungsarbeit müssen die geplanten Konkurrenzreaktionen umgesetzt und zuverlässig reproduziert werden. Zugleich muss eine einfache und robuste Analytik realisiert werden, die einen Zugang zu aussagekräftigen experimentellen Daten bietet und so die Plausibilisierung strukturtheoretisch begründbarer Erkenntnisse erlaubt. Alle Entwicklungsschritte müssen in einem Laborbuch dokumentiert werden.

Die Inszenierung schlägt die Brücke zwischen ProfiWerk und PraxisLab Chemie. Sie umfasst in ProfiWerk Chemie die Entwicklung von Aufgabenformaten, Versuchsvorschriften und Lernmaterialien zu den Schlüsselexperimenten und deren Arrangement zu einer verständnisorientierten Lerngelegenheit nach dem CPOE-Zyklus, die zur weiterführenden Inszenierung in PraxisLab geeignet ist.

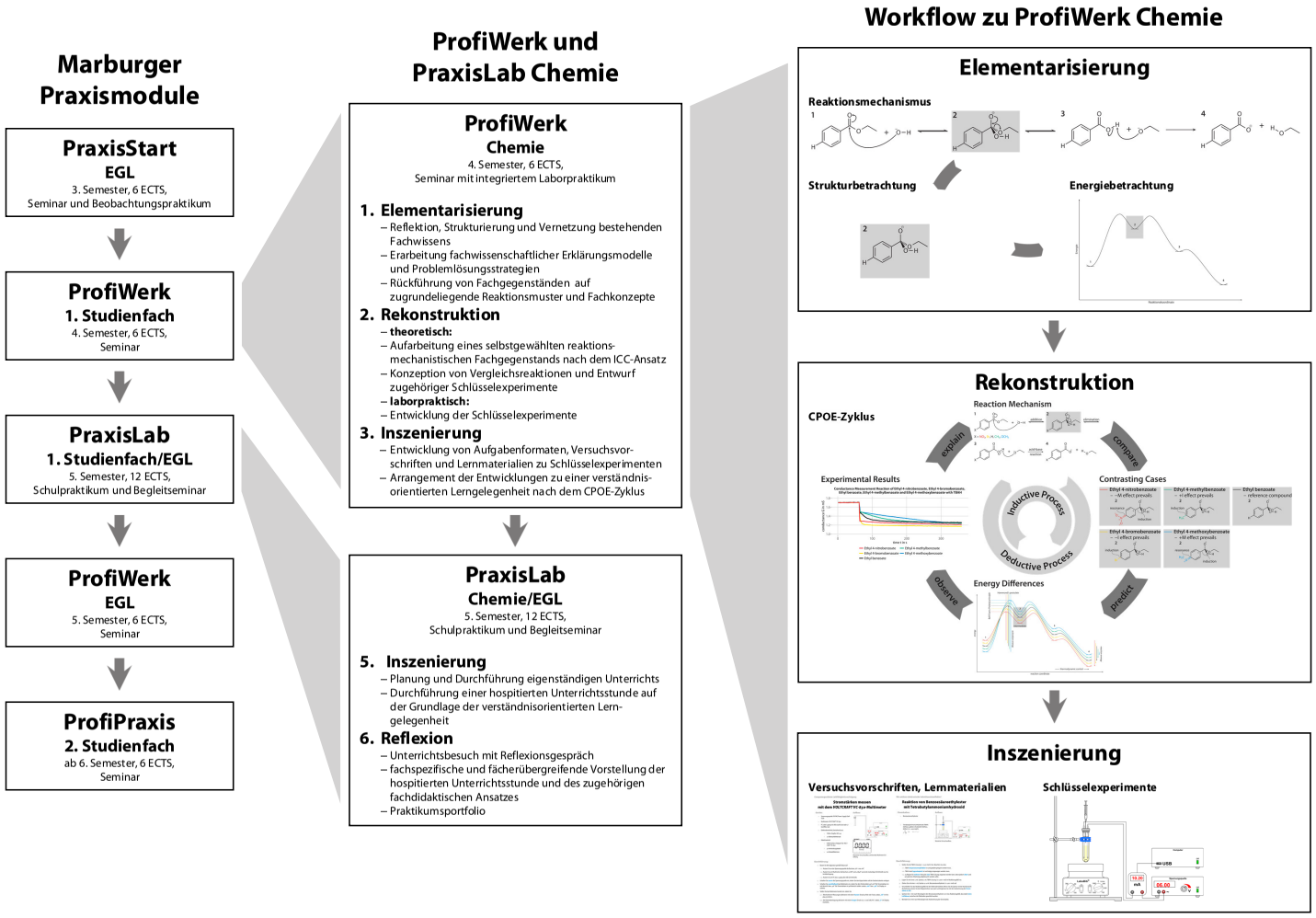


Abbildung 5: Curriculare Struktur des Lehrkonzepts zu ProfiWerk und PraxisLab Chemie.

PraxisLab Chemie setzt in einem Schulpraktikum mit Begleitseminar die Inszenierung auf schulpraktischer Ebene mit der Planung, Durchführung und Reflexion eigenen Unterrichts fort, der die in ProfiWerk Chemie entwickelte oder eine alternative, nach dem gleichen didaktischen Ansatz neu entworfene Lerngelegenheit einbindet.

Die Inszenierung wurde als praktikumsbegleitende Langzeitaufgabe angelegt, die sukzessive erarbeitet wird und in eine hospitierte Unterrichtsstunde mündet. Hierzu müssen eigene schulpraktische Erfahrungen sowie unterrichtsbezogenes fachdidaktisches und bildungswissenschaftliches Wissen integriert werden, das im Begleitseminar erarbeitet wird. Parallel erfolgt die Planung und Durchführung eigenen Unterrichts.

Die Reflexion der Langzeitaufgabe wurde in drei Schritten umgesetzt. Diese umfassen ein unmittelbar auf die hospitierte Stunde folgendes Reflexionsgespräch, eine zunächst fachspezifische und später fächerübergreifende Vorstellung der Unterrichtsstunde und des zugehörigen fachdidaktischen Ansatzes sowie ein abschließendes Portfolio.

Das Lehrkonzept wurde im Rahmen der MPM 2016 im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien an der Philipps-Universität Marburg curricular implementiert und befindet sich seither in der Erprobung und Evaluation.

Teil II

Kumulativer Teil

4 Ergebnisse

Gestützt auf die Konzeption erfolgte die Entwicklung der konsekutiven Lerngelegenheiten zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse, zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte und zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowie des Lehrkonzepts zu den Modulen ProfiWerk und PraxisLab Chemie. Die Ergebnisse sind in fünf wissenschaftlichen Publikationen dargelegt, die die Grundlage der Promotionsleistung bilden.

Publikation 1 beschreibt die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse und zeigt, wie der Reaktionsweg in einem dreischrittigen Reaktionssystem anhand der Reaktionen von Trifluoressigsäureethylester mit NaOEt, 4-DMAP und NaOH erarbeitet werden kann. Für einen Zugang zu Informationen über den Reaktionsverlauf stellt sie eine Reaktions- und Messapparatur vor, die auch in den nachfolgenden Lerngelegenheiten Verwendung findet.

Publikation 2 legt das Grundmodell der Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte dar und erläutert, wie die Wirkungsweise mesomerer Effekte in einem Reaktionssystem anhand der Reaktionen verschieden substituierter Benzoesäureethylester mit TBAH nach dem ICC-Ansatz differenziert erschlossen werden kann.

Publikation 3 ergänzt die Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte um drei CC-Sets zur Wirkungsweise induktiver Effekte sowie zur Stellungsabhängigkeit mesomerer und induktiver Effekte.

Publikation 4 zeigt die Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und erläutert, wie ein unbekannter Reaktionsweg in einem zweischrittigen Reaktionssystem anhand der Reaktion von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan mit TBD und 1-Brompentan vorhergesagt und erklärt werden kann.

Publikation 5 erläutert das Lehrkonzept zu ProfiWerk und PraxisLab Chemie und zeigt, wie Studierenden die Gestaltung verständnisorientierter Lerngelegenheiten und darauf begründeter Unterrichtseinheiten in einem kohärenten, domänenübergreifend vernetzten Professionalisierungsprozess ermöglicht werden kann.

4.1 Publikation 1: »Von der Reaktion zum Mechanismus – Reaktionswege konzeptbasiert erschließen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. Addition, Eliminierung und Säure-Base-Reaktion«

Dieser Artikel zeigt, wie am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse Reaktionswege erschlossen und Problemlösungs- und Erklärungsstrategien zur Analyse, Erklärung und Vorhersage von Reaktionsmechanismen entwickelt werden können. Aus dem Stand der Forschung zum Umgang Studierender mit reaktionsmechanistischen Problemstellungen wird die Notwendigkeit entsprechender Formate für die universitäre Lehrerbildung begründet und eine Lerngelegenheit dargelegt, die diesen Ansprüchen auf theoretischer und laborpraktischer Ebene gerecht wird.

Zunächst werden mit der Addition, der Eliminierung und der abschließenden Brønsted-Säure-Base-Reaktion die Teilschritte des Reaktionsmechanismus diskutiert und die Triebkraft der Gesamtreaktion begründet. Fachliche Sachzusammenhänge werden im Detail aufgeschlüsselt, zugrundeliegenden Reaktionsmustern und Fachkonzepten zugeordnet und das didaktische Potential der Reaktion eröffnet. Im Anschluss wird ein Reaktionssystem vorgestellt, das die Teilschritte der alkalischen Esterhydrolyse diskret abbildet, sie einer strukturtheoretischen Analyse zugänglich macht und evidenzgestützte Aussagen zum Reaktionsverlauf erlaubt. In drei Modellreaktionen wird Trifluoressigsäureethylester mit NaOEt, 4-DMAP und NaOH in Ethanol zur Reaktion gebracht. Zu den Reaktionen mit NaOEt und NaOH wird Thymolphthalein als Indikator ergänzt, zur Reaktion mit 4-DMAP erfolgt eine Blindprobe. Mit einer einfachen Reaktions- und Messapparatur wird computergestützt die Leitfähigkeitsänderung der Reaktionsgemische im zeitlichen Verlauf verfolgt. Die pH-Wert-Änderung wird über die Färbung des Indikators beobachtet. Die Reaktion mit NaOEt zeigt einen sprunghaften Abfall des Leitwerts auf ein niedrigeres Niveau, während der pH-Wert nahezu konstant bleibt und liefert damit Hinweise auf die Bildung einer anionischen tetraedrischen Zwischenstufe im Gleichgewicht. Die Reaktion mit 4-DMAP weist einen sprunghaften Leitwertanstieg des zuvor kaum leitfähigen Reaktionsgemisches auf, der deutlich von der Blindprobe abgegrenzt werden kann. Dieser konnte NMR-spektroskopisch auf die Entstehung einer zwitterionischen tetraedrischen Zwischenstufe zurückgeführt werden. Die Reaktion mit NaOEt zeigt analog zur Reaktion mit NaOH einen sprunghaften Leitwertabfall, mit dem jedoch ein sinkender pH-Wert einhergeht. Diese Indizien weisen darauf hin, dass der vollständige Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse durchlaufen wird. In der Zusammenführung theoretischer und laborpraktischer Erkenntnisse lässt jede Modellreaktion jeweils nur eine plausible Erklärung zu.

Abschließend wird das Potential des Gestaltungsansatzes zur Entwicklung weiterführender Lerngelegenheiten dargelegt und ein Ausblick auf eine zukünftige Nutzung der alkalischen Esterhydrolyse zur differenzierten Betrachtung des übergeordneten Konzepts elektronischer Substituenteneffekte gegeben.

Der Entwurf der Lerngelegenheit wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Michael Schween entwickelt. Vorarbeiten zur Eignung der Reaktionen wurden von Johannes Traud im Rahmen einer Wissenschaftlichen Hausarbeit geleistet. Die individuelle Leistung umfasst die vollständige Detailkonzeption, Realisierung, Vermessung und NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionssystems. Das Manuskript wurde überwiegend selbst verfasst.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

A. Trabert, J. Traud, M. Schween, »Von der Reaktion zum Mechanismus – Reaktionswege konzeptbasiert erschließen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. Addition, Eliminierung und Säure-Base-Reaktion«, *PdN-ChiS* **2016**, *65*, 30–36.

© Friedrich Verlag GmbH. Nachdruck mit Genehmigung.

Inhalte dieser Publikation wurden vorab auf wissenschaftlichen Tagungen vorgestellt:

Poster

A. Trabert, M. Schween, »Von der Reaktion zum Mechanismus – Entwicklung eines prozessorientierten Zugangs zu organisch-chemischen Reaktionsmechanismen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, 33. Fortbildungs- und Vortragstagung der FGCU, Hannover, **2016**.

A. Trabert, M. Schween, »Von der Reaktion zum Mechanismus – Entwicklung eines prozessorientierten Zugangs zu organisch-chemischen Reaktionsmechanismen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, GDCP-Jahrestagung, Zürich, **2016**.

A. Trabert, M. Schween, »From Reactions to Mechanisms – a concept-based approach to proposing mechanisms illustrated by the example of alkaline ester hydrolysis«, 23rd Symposium on Chemistry and Science Education, Dortmund, **2016**.

Vorträge

A. Trabert, M. Schween, »From Reactions to Mechanisms – a concept-based approach to proposing mechanisms illustrated by the example of alkaline ester hydrolysis«, 23rd Symposium on Chemistry and Science Education, Dortmund, **2016**.

Von der Reaktion zum Mechanismus

Reaktionswege konzeptbasiert erschließen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. Addition, Eliminierung und Säure-Base-Reaktion

A. Trabert, J. Traud und M. Schween

Die alkalische Esterhydrolyse bietet großes didaktisches Potential für ein prozessorientiertes, konzeptbasiertes Erarbeiten von Reaktionsmechanismen. Mit einem gestuften Experimentalsystem erschließen wir dieses für die Ausbildung von Studierenden des gymnasialen Lehramts.

Stichworte: *alkalische Esterhydrolyse, Reaktionsmechanismus, konzeptbasiertes Problemlösen, Hochschuldidaktik*

1 Einleitung

Das Selbstverständnis der Organischen Chemie als Fachdisziplin ist eng mit reaktionsmechanistischem, d. h. prozessorientiertem Denken verknüpft. Ursache dafür ist, dass mechanistisches Denken unter vernetzter Anwendung der auf verschiedenen Ebenen angesiedelten Konzepte der Organischen Chemie immer zugleich auch prognostische Relevanz für zukünftige Problemstellungen besitzt und damit produktives statt träges Wissen liefert. Aktuelle Studien zeigen, dass erfahrene bzw. erfolgreiche Problemlöser in der Organischen Chemie gerade dieses auszeichnet und sie sich von unerfahrenen bzw. nicht erfolgreichen insbesondere durch die Art des Umgangs mit Problemstellungen abheben [1, 2]. Mechanistisches Wissen und ein vernetztes Verständnis elementarer Reaktionsschritte sind somit der Schlüssel zum erfolgreichen Bewältigen organisch-chemischer Fragestellungen.

Daraus leitet sich auch deren Relevanz als Professionalisierungsziel für Studierende des gymnasialen Lehramts ab: Nur wer Reaktionsmechanismen in ihrer Mehrdimensionalität verschiedener Konzepte durchdringt, kann kompetent Schlussfolgerungen ziehen, Reaktionswege postulieren und erworbenes Wissen auch auf unbekannte Fragestellungen anwenden. Gleichzeitig bildet dieser Ansatz die Grundlage der fachdidaktischen Elementarisierung und Rekonstruktion vielfältiger fachwissenschaftlicher Inhalte. Auf diese Weise wird es angehenden Lehrkräften möglich, anspruchsvolle Aufgaben zu formulieren und Transfer herauszufordern – ein Qualitätsmerkmal fachdidaktischer Expertise [3]. Das Anwenden und Vernetzen grundlegender Konzepte unter Einbeziehung verschiedener Repräsentationen ist für diesen Prozess unerlässlich.

Im Kontrast zu diesem Anspruch zeigen Studien jedoch, dass – mitunter richtigen – Antworten von Studierenden auf mechanistische Problemstellungen oft kein tieferes Verständnis zu Grunde liegt [1]. Bestehendes Wissen wird nicht zur Problemlösung abgerufen und bleibt somit unvernetzt, neue Konzepte werden nicht verstanden [2]. Die Rollen der Reaktanden werden ebenso wenig erfasst und auf bekannte Konzepte zurückgeführt [4, 5] wie die Bedeutung bestimmter Formalismen und Repräsentationen [6, 7, 8]. Insgesamt dominiert ein deutlich produktorientiertes Denken, das dem schrittweisen Erschließen und Plausibilisieren von Reaktionswegen und Zwischenstufen keine angemessene Bedeutung zuschreibt [9, 8].

Neue Lerngelegenheiten für Studierende sollten daher der Bedeutung des konzeptbasierten Erschließens und Begründens von Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie gerecht werden [10]. Es sollten Problemstellungen geschaffen werden, die nicht mehr durch Abrufen memorierten Wissens lösbar sind. Gleichzeitig sollten beim Problemlösen die Reaktionsschritte einzeln erarbeitet und auf die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien zurückgeführt werden [8]. Während curriculare Veränderungen in der universitären Lehre [11, 12] ebenso wie in der schulischen Anwendung [13, 14] an verschiedenen Stellen bereits angestoßen wurden, fehlen an vielen Stellen nach wie vor experimentbasierte Angebote für ein strukturiertes praktisches Lernen nach diesem Ansatz.

Am Beispiel der alkalischen Esterhydrolyse zeigen wir, wie ein solches Experimentalsystem so konzipiert und umgesetzt werden kann, dass es den Ansprüchen einer zeitgemäßen Fachdidaktik gerecht wird. Mit der gewählten Reaktion greifen wir dabei einen Mechanismus auf, der nicht nur in Schule und Universität von curricularer Relevanz ist, sondern gleichzeitig vielfältige Kontexte in Technik, Alltag, Umwelt und Natur aufweist.

Das didaktische Potential der alkalischen Esterspaltung liegt im mehrschrittigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus begründet, der über eine tetraedrische Zwischenstufe verläuft. Während der gestufte Charakter ein Herleiten des Mechanismus von der Produkt-Seite erschwert, bietet er gute Voraussetzungen für ein sukzessives Erarbeiten von Seiten der Reaktanden. Bildung und Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe erfordern dabei ebenso wie die nachfolgende Säure-Base-Reaktion tiefgehende Strukturstabilitätsbetrachtungen, um aus verschiedenen Möglichkeiten den korrekten Reaktionsverlauf zu erschließen. Gleichzeitig stellen alle Teilschritte elementare mechanistische Prozesse dar, die den Schlüssel zum Verständnis einer Vielzahl organisch-chemischer Reaktionen bilden.

In diesem Artikel widmen wir uns dem mechanistischen Verlauf der alkalischen Esterspaltung im Detail. Wir zerlegen dazu zunächst den fachwissenschaftlichen Hintergrund in seine elementaren Bestandteile und führen ihn auf die ihm innewohnenden Basiskonzepte zurück. Anschließend rekonstruieren wir diese Bestandteile zu drei konkreten Modellexperimenten, die den Verlauf des Mechanismus über eine tetraedrische Zwischenstufe erschließen. Vom Einfachen zum Komplexen fortschreitend bietet sich Studierenden so die Gelegenheit, den Mechanismus in seinen Elementarreaktionen kennenzulernen und aus den ihm zu Grunde liegenden Konzepten heraus zu plausibilisieren. Anknüpfend an die Erkenntnisse empirischer Forschungsarbeiten zum organisch-chemischen Problemlösen möchten wir ein praxisorientiertes Lernangebot zum vernetzten, konzeptbasierten Denken für Studierende des gymnasialen Lehramts zur Verfügung stel-

ChiS_2016_7_65.indd 30 26.09.16 18:20

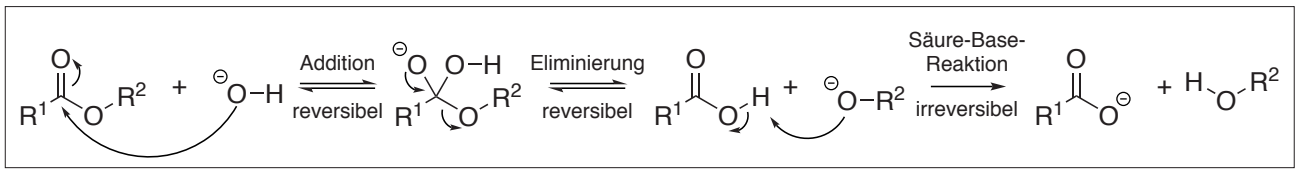


Abb. 1: Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse

len. Von diesem erwarten wir die Stärkung einer schrittweisen, prozessorientierten Herangehensweise an reaktionsmechanistische Fragestellungen und damit einen positiven Einfluss auf das Problemlösungsverhalten angehender Lehrkräfte.

2 Fachliche Sachzusammenhänge und didaktisches Potential

2.1 Mechanistische Grundlagen

Alkalische Esterspaltungen gehören mechanistisch zu den anspruchsvollen klassischen Reaktionen der Organischen Chemie. Sie verlaufen wenigstens zweistufig, je nach Reaktionssystem und -bedingungen aber auch vierstufig. Die bekannten Spaltungsreaktionen mit Kali- oder Natronlauge verlaufen tendenziell zweistufig: Einem Additionsschritt des nucleophilen Hydroxid-Ions an das elektrophile Carboxyl-Kohlenstoffatom folgt im zweiten Schritt die Eliminierung eines Alkoxid-Ions als anionische, basische Abgangsgruppe. Nicht mehr zu dieser bis hierher zweistufigen Spaltungsreaktion gehörend, gleichwohl aber aus thermodynamischer Sicht enorm wichtig ist, dass die Produkte, Carbonsäure und Alkoxid-Ion, in einem abschließenden Schritt eine schnelle und irreversible Säure-Base-Reaktion zu Carboxylat-Ion und Alkohol eingehen (Abb. 1).

Diese komplexe Abfolge von Elementarreaktionen erschwert ein produktorientiertes Herleiten oder schlichtes memorierendes Reproduzieren. Dagegen bietet sie gute Anknüpfungspunkte für ein prozessorientiertes Erarbeiten. Um Rückschlüsse auf einen memorierten Mechanismus zu vermeiden, sollte das Etikett „alkalische Esterhydrolyse“ vorerst nicht verwendet werden. Stattdessen sollten alle Teilreaktionen separat analysiert und dabei auf bekannte Basiskonzepte sowie die diesen untergeordneten Prinzipien zurückgegriffen werden. Die Analyse umfasst das Identifizieren möglicher Reaktionspartner, das Abwägen von Strukturstabilitäten, die Beurteilung von Gleichgewichtslagen und Energiebarrieren sowie das begründete Vorhersagen unterschiedlicher Reaktionswege. Aufgrund der vielfältigen Rückkopplungen zwischen den unterschiedlichen Konzepten und Reaktionsschritten empfehlen wir, fokussiert die jeweils leitenden Motive zu untersuchen und zu vernetzen. Weiterführende Anknüpfungspunkte führen wir fakultativ auf. Erst am Ende werden alle Teilergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengeführt und der Mechanismus entsprechend benannt.

2.2 Schritt 1: Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe – die Addition eines Nucleophils an die Carboxylgruppe

Zunächst einmal ist wichtig, die Rollenverteilung der miteinander reagierenden Teilchen zu diskutieren und zu klären. Die erste Hürde ist, dass Hydroxid-Ionen immer entweder als Brønsted-Base oder als Nucleophil in Erscheinung treten. Als Base können sie aliphatische Reste in α-Position zur Carboxylgruppe deprotonieren, indem sie als Protonen-Akzeptor agieren. Als Nucleophil können sie dagegen an die polare C-O-Doppelbildung addieren, indem sie als Elektronenpaar-Donor wirken. Beide Reaktionen sind theoretisch möglich. Dass dennoch nur die Addition an die C-O-Doppelbindung stattfindet, hat seine Ursache in der thermodynamischen Bilanz der abschließenden Säure-Base-Reaktion in Schritt 3. Reaktionspartner des nucleophilen Hydroxid-Ions ist das elektrophile Carboxyl-Kohlenstoffatom des Esters. Dessen Reaktivität geht aus der Polarisierung der C-O-Doppelbindung hervor, die durch eine ladungsgeteilte mesomere Grenzformel repräsentiert wird. In dieser trägt das elektronegativere Sauerstoffatom eine negative Ladung, das weniger elektronegative Kohlenstoffatom weist eine positive Ladung und ein Elektronensextett auf (Abb. 2). Es ist daher zweifellos in allen Reaktionen das elektrophile Zentrum bzw. der Elektronenpaar-Akzeptor.

Im ersten Schritt entsteht so eine anionische tetraedrische Zwischenstufe; dabei wird aus einem sp^2-hybridisierten Zentrum ein sterisch anspruchsvolleres sp^3-hybridisiertes. Ein eindeutiges Indiz für diesen Reaktionsweg liefern ^{18}O-Markierungsexperimente, deren Ergebnisse nur mit der reversiblen Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe zu erklären sind [15]. Die Teilchenzahl nimmt ab, wodurch die Reaktionsentropie dieses Schritts negativ ist. Energetisch kompensiert wird dies, indem die schwächere C-O-π-Bindung formal durch eine stärkere, neue C-O-σ-Bindung ersetzt wird. Das hat zudem zur Folge, dass zwischen einem doppelt besetzten n-Orbital des Sauerstoffs und dem koplanar stehenden, unbesetzten σ*-Orbital der C-O-Bindung eine Elektronenpaar-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung auftritt (Abb. 3). Durch diesen sog. anomeren Effekt wird die tetraedrische Zwischenstufe zusätzlich thermodynamisch stabilisiert.

Aus didaktischer Sicht bildet das Donor-Akzeptor-Konzept den Schlüssel zur Aufklärung des ersten Reaktionsschritts und sollte daher vorrangig diskutiert werden. Zunächst sollten die konkurrierenden Rollen des Hydroxid-Ions als Base oder Nucleophil unbedingt thematisiert werden. Sie sollten dabei entweder so lange gleichwertig berücksichtigt werden, bis mit der Weiterreaktion eine eindeutige Entscheidung gefällt werden kann oder die basische Wirkung durch Wahl geeigneter Edukte von vorneherein auch theoretisch auszuschließen ist (siehe Ab-

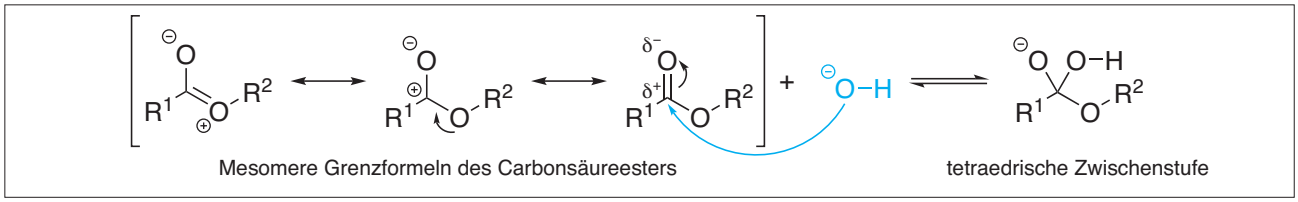


Abb. 2: Mesomere Grenzformeln des Grundzustands und Angriff eines Nucleophils an die Carboxylgruppe

ChiS_2016_7_65.indd 31 26.09.16 18:20

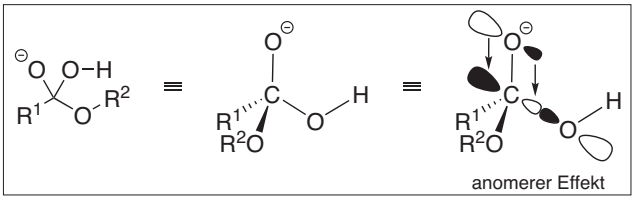


Abb. 3: Orbitalbau der tetraedrischen Zwischenstufe und anomerer Effekt

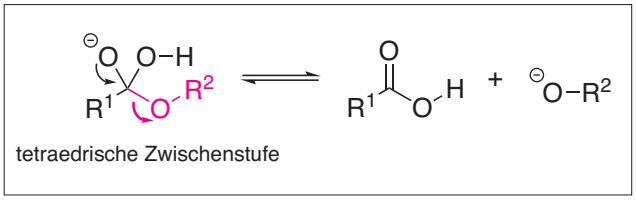


Abb. 4: Eliminierung des Alkoxid-Ions aus der tetraedrischen Zwischenstufe

schnitt 3.1). Um den elektrophilen Reaktionspartner zu identifizieren, sollte ergänzend das Struktur-Eigenschafts-Konzept herangezogen und die Ladungsteilung der C-O-Doppelbindung durch mesomere Grenzformeln erschlossen werden. Eine tiefergehende Betrachtung der Thermodynamik dieses Schritts erfordert das Abwägen verschiedener Parameter gegeneinander: unterschiedliche sterische Ansprüche und Bindungsstärken sowie der auftretende anomere Effekt können dabei nur durch eine detaillierte Diskussion des Orbitalbaus und der daraus resultierenden Auswirkungen auf die energetische Lage der Zwischenstufe erschlossen werden.

2.3 Schritt 2: Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe – die Eliminierung des Alkoxid-Ions

Ausgehend von der tetraedrischen Zwischenstufe kann nun entweder die Hydroxy-Gruppe wieder eliminiert werden, was der Rückreaktion des ersten Schrittes entspricht, oder aber eine Alkoxy-Gruppe abgespalten werden, wodurch als Primärprodukt eine Carbonsäure entsteht (Abb. 4).

Die Abgangsgruppenqualitäten von Hydroxid- und Alkoxid-Ionen sind vergleichbar schlecht. Beide Ionen weisen – ablesbar an den pK_a-Werten der korrespondierenden Säuren Wasser und Ethanol – ähnliche Basizitäten auf. Aus Stabilitätsbetrachtungen kann daher nicht auf den Reaktionsweg geschlossen werden. Während aber die Abspaltung des Hydroxid-Ions nur den Ester zurückbildet und damit „unproduktiv“ ist, bietet die Abspaltung des Alkoxid-Ions die Möglichkeit einer Weiterreaktion, die als dritter Schritt anschließt.

Zur Beurteilung der Abgangsgruppenqualitäten sollten auch für diesen Schritt Strukturstabilitäten bestimmt werden, die allerdings – für sich betrachtet – noch keine eindeutige Aussage über den weiteren Verlauf des Mechanismus erlauben. Die formale Ähnlichkeit von Hydroxid- und Alkoxid-Ionen spiegelt die vergleichbaren Stabilitäten auch strukturell wider: beide Ionen weisen lokalisierte negative Ladungen auf, die sich an derselben elektronegativen Atomsorte befinden. Durch das Vernetzen mit dem Energiekonzept sowie dem Konzept des Chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit wird klar, dass sowohl Rück- als auch Weiterreaktion theoretisch gleichermaßen möglich sind und die Entscheidung über den Reaktionsweg erst mit dem letzten Schritt gefällt wird.

2.4 Schritt 3: Nachfolgende Brønsted-Säure-Base-Reaktion – Resonanzstabilisierung des Carboxylat-Ions als „thermodynamische Falle“

Dem Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe in Carbonsäure und Alkoxid-Ion folgt eine Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen diesen beiden Teilchen. Mit dem abschließenden Schritt beinhaltet die Gesamtreaktion der alkalischen Esterhydrolyse somit eine weitere Elementarreaktion. Aus Strukturstabilitätsbetrachtungen wird erkennbar, dass das mesomeriestabilisierte Carboxylat-Ion weniger basisch und damit deutlich energieärmer als das nicht-mesomeriestabilisierte Alkoxid-Ion ist (Abb. 5). Das Gleichgewicht liegt sehr weit auf Seiten der Produkte, die Reaktion ist quasi irreversibel. Dieser Schritt wird so zur thermodynamischen Falle, worin die Triebkraft für die Gesamtreaktion begründet liegt.

Auch hier müssen wieder Donor und Akzeptor – in diesem Fall eines Protons – bestimmt werden, was durch Ableiten von Stabilitäten aus mesomeren Grenzformeln gelingt und nun eine eindeutige Aussage erlaubt. Von dieser Grundlage aus sollte auf die relative Lage der Energieniveaus von Edukten und Produkten und damit auf die Lage des Gleichgewichts sowie die Irreversibilität der Reaktion geschlossen werden. Erst nachdem alle Teilschritte entschlüsselt und auf die entsprechenden Konzepte zurückgeführt wurden, sollten sie zum einzig plausiblen Mechanismus zusammengesetzt und dieser als „alkalische Esterhydrolyse“ benannt werden.

3 Detailkonzeption eines gestuften Experimentalsystems

Ausgehend von den theoretischen Vorüberlegungen und deren didaktischer Aufarbeitung stellt sich die Frage, wie diese Etappen des Verstehens experimentell rekonstruiert werden können. Ein Experimentalsystem sollte schrittweise Aufbau und Abreaktion der Zwischenstufe erschließen. Dazu sollte es mittels einer einfachen Analytik Indizien oder sogar Beweise für deren Erreichen liefern.

Bei der Konzeption unseres Experimentalsystems haben wir uns daher dazu entschlossen, Trifluoressigsäureethylester mit drei verschiedenen Nucleophilen zur Reaktion zu bringen. Die Wahl eines α-perfluorsubstituierten aliphatischen Esters bietet zwei grundlegende Vorteile: Zum einen lässt der induktive Effekt der Trifluormethylgruppe einen relativ schnellen Reaktionsverlauf erwarten. Zum anderen kann kein zur Carboxylgruppe α-ständiges Wasserstoffatom als Proton abgespalten werden und damit Hydroxid

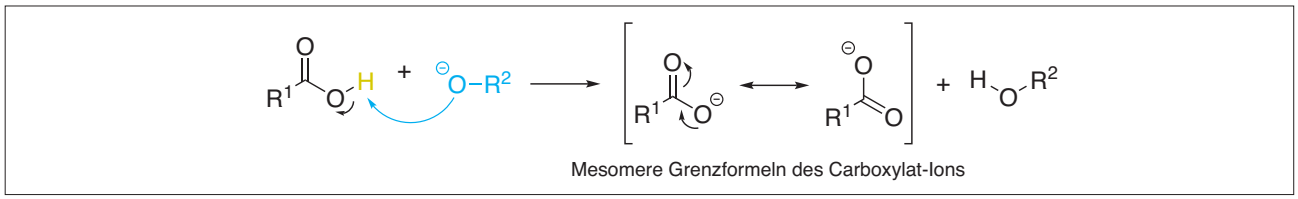


Abb. 5: Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen Carbonsäure und Alkoxid-Ion

ChiS_2016_7_65.indd 32 26.09.16 18:20

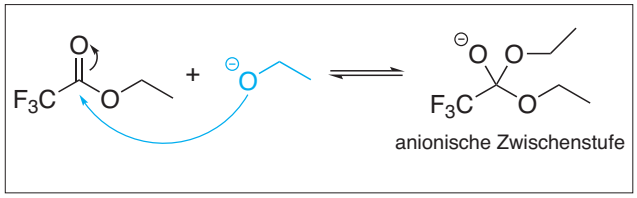


Abb. 6: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe

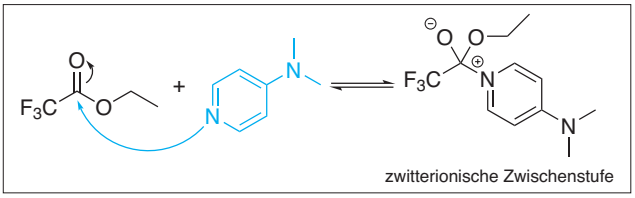


Abb. 7: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe

hier nicht als Base wirken. Die Nucleophile wurden von uns dagegen so ausgewählt, dass sie die Bildung der Zwischenstufe systematisch und tiefgehend erschließen sowie deren Abreaktion an eindeutige thermodynamische Bedingungen koppeln. So ist ein strukturiertes Erarbeiten und Plausibilisieren des Mechanismus möglich. Aufbau und Abreaktion der Zwischenstufe sind dabei anhand der Änderung von Leitfähigkeit und pH-Wert eindeutig gegeneinander abgrenzbar.

3.1 Zu Schritt 1: Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe mit einem anionischen Nucleophil – Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat

Diese aus der Fachliteratur [16, 17] bekannte Reaktion ist eine nur scheinbar sinnlose. Sie liefert – mangels Möglichkeiten zur Weiterreaktion – zwar kein Spaltungsprodukt, dafür aber im Gleichgewicht eine anionische tetraedrische Zwischenstufe (Abb. 6). Sie entspricht somit formal dem isolierten ersten Schritt des Esterspaltungsmechanismus.

Triebkraft dieser Reaktion ist der Verbrauch der starken Base und Bildung einer weniger starken Base. Dabei werden die vergleichsweise kleinen und damit im elektrischen Feld sehr beweglichen Ethanolat-Ionen anteilig verbraucht und größere, unbeweglichere Zwischenstufen-Ionen gebildet, sodass mit fortschreitender Reaktion eine sinkende elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung zu erwarten ist. Da jedoch ein quantitativer Anteil an Ethanolat-Ionen im Gleichgewicht erhalten bleibt, sollte der pH-Wert weiterhin deutlich basisch sein. Die Deprotonierung des α-ständigen C-Atoms ist ebenso ausgeschlossen wie ein anderweitiges Abreagieren des Produkts als dessen Zerfall zurück in die Edukte, sodass die Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe die einzige mit den zu erwartenden Beobachtungen vereinbare Deutung ist (siehe Abschnitt 2.2).

3.2 Zu Schritt 1: Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe mit einem neutralen Nucleophil – Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP

Neben anionischen können auch sehr gute neutrale Stickstoff-Nucleophile wie z. B. 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) an Carboxyl-Kohlenstoffatome addieren [18]. Dieses Vorgehen ermöglicht es, die Hypothese der Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe zu bestätigen. Die Addition des Nucleophils erfolgt analog zum Versuch mit Natriumethanolat und führt zu einer zwitterionischen Zwischenstufe [19, 20]. Gegenüber der ersten Reaktion liegen hier theoretisch zwei Möglichkeiten zum Zerfall dieser tetraedrischen Zwischenstufe vor. Neben der Eliminierung von 4-DMAP, die zurück zu den Edukten führen würde, könnte auch Ethanolat abgespalten werden. Diese Eliminierung wäre produktiv und würde – im Gleichgewicht – ein mesomeriestabilisiertes trifluoracyliertes Pyridinium-Kation als weiteres Spaltungsprodukt liefern. Praktisch konnten wir ausschließlich die Bildung der Zwischenstufe im Gleichgewicht nachweisen (Abb. 7). Ein Zerfall zum Pyridinium-Kation, der formal dem zweiten Schritt des Esterspaltungsmechanismus entsprechen würde, konnte experimentell nicht belegt werden.

Ein neutrales Nucleophil bietet an dieser Stelle eine ideale Ergänzung zum vorangegangenen Versuch: auch wenn die Reaktion aus fachlicher Sicht nach dem gleichen Prinzip verläuft, muss die erwartete Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit – unter Rückgriff auf die relevanten Konzepte – grundlegend neu gedacht und postuliert werden. Durch die Verwendung neutraler Edukte kann erwartet werden, dass die Reaktionslösung erst mit einsetzender Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe leitfähig wird. Eine Weiterreaktion zu Pyridinium- und Ethanolat-Ionen würde diesen Effekt unterstützen. Wegen der im Vergleich zur Verwendung von anionischen Nucleophilen wesentlich geringeren zu erwartenden Leitfähigkeiten ist in diesem Fall eine Blindprobe unabdingbar. Auf diese Weise kann ausgeschlossen werden, dass eintretende Effekte auf die Eigenleitfähigkeiten der Edukte zurückzuführen sind.

3.3 Zu Schritt 2 und 3: Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe und nachfolgende Brønsted-Säure-Base-Reaktion – Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid

Im dritten Experiment wird schließlich mit Hydroxid das klassische Nucleophil zur alkalischen Esterhydrolyse eingesetzt. Der Reaktionsmechanismus wird demzufolge vollständig durchlaufen. Aus den ersten beiden Experimenten kann abgeleitet werden, dass auch Hydroxid nur am Carboxyl-Kohlenstoffatom angreifen kann.

Die in Abschnitt 3.2 bereits theoretisch postulierte Weiterreaktion der daraus hervorgehenden tetraedrischen Zwischenstufe unter Abspaltung von Ethanolat ist in diesem Versuch auch praktisch nachweisbar. Diese Eliminierung wird produktiv, indem sie eine nachfolgende Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen den Zerfallspro-

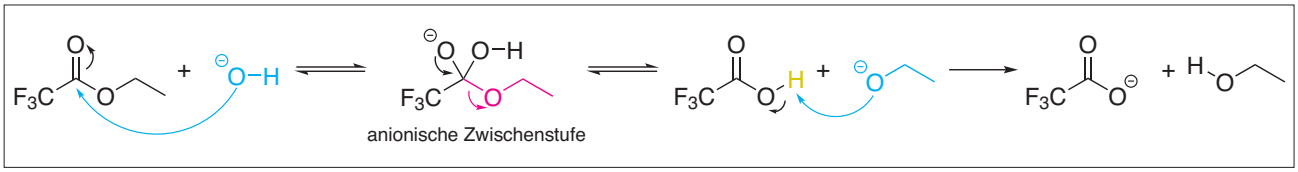


Abb. 8: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe, deren Zerfall und abschließender Brønsted-Säure-Base-Reaktion zu Carboxylat-Ion und Ethanol

ChiS_2016_7_65.indd 33 26.09.16 18:20

dukten Ethanolat und Trifluoressigsäure ermöglicht. Die starke Base Ethanolat mit lokalisierter Ladung wird verbraucht und die sehr schwache Base Trifluoracetat mit delokalisierter und durch den induktiven Effekt der CF_3-Gruppe zusätzlich stabilisierter Ladung gebildet (Abb. 8). Daraus resultiert, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, die thermodynamische Triebkraft der Gesamtreaktion. Formal entspricht die Abfolge dieser beiden Reaktionen dem zweiten und dritten Schritt des Esterspaltungsmechanismus.

Dieses letzte Experiment erfasst den Reaktionsmechanismus, der mit den anderen beiden Versuchen eingeleitet wurde, somit in seiner Gesamtheit. Der erste Teilschritt kann mit bereits erarbeitetem Wissen erschlossen werden. Der Schlüssel zur erfolgreichen Deutung der anderen beiden Teilschritte – die nur gekoppelt miteinander betrachtet werden sollten – liegt im Vergleich der Strukturstabilitäten von Ethanolat und Trifluoracetat und der daraus begründet vorhersagbaren Lage des Gleichgewichts der Säure-Base-Reaktion. Damit wird erklärbar, dass die Gesamtreaktion vollständig und irreversibel verläuft. Durch die quantitative Umsetzung der Hydroxid- zu Carboxylat-Ionen kann mit fortschreitender Reaktion eine sinkende elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung erwartet werden. Gleichzeitig sollte der pH-Wert deutlich absinken, was ausschließlich mit dem Durchlaufen des gesamten Reaktionsmechanismus erklärt werden kann.

4 Experimente

4.1 Vorbemerkungen

Die hier vorgestellten Experimente wurden so konzipiert, dass ihr theoretischer Hintergrund durch eine einfache und zugleich robuste Analytik zugänglich ist. Nichtsdestoweniger wurden alle Ergebnisse mittels ^{19}F- bzw. ^{13}C-NMR-spektroskopischer Untersuchungen abgesichert.

Bei der Durchführung der Experimente sind die gesetzlich vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einzuhalten. So sind Schutzbrille, Kittel und Handschuhe zu tragen und alle Arbeiten unter dem Abzug durchzuführen. Nach Abschluss der Experimente können alle Reaktionsgemische neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

4.2 Reaktions- und Messapparatur

Als Reaktions- und Messapparatur dient ein Versuchsaufbau zur computergestützten Verfolgung der Leitfähigkeitsänderung, den wir bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben haben [21]. Anstelle des mittlerweile nicht mehr erhältlichen VOLTCRAFT® VC 920 kommt das Modell VC 850 desselben Herstellers inkl. mitgelieferter Software zum Einsatz, das ebenfalls über die angegebene Quelle bezogen werden kann.

4.3 Experimentgruppe: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat, 4-DMAP und Natriumhydroxid

Materialien: 4 Schliffkappen (NS14,5, 5 mL), Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 2 mm, 2 Bohrungen á 0,9 mm), 2 Edelstahlelektroden (15 cm, Ø 2 mm, Polyamid-beschichtet), Magnetrührer mit Thermofühler, Magnetrührstäbchen (2 cm und 1 cm), 250-mL-Becherglas, Stativmaterial, Analysenwaage, 4 Messkolben mit PVC-Stopfen (5 mL), 4 Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, Ø 0,9 mm), Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle, Wechselspannungsquelle (6 V), PC, Schnittstellenkabel, 3 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen

Chemikalien: Ethanol (aufbewahrt über Molsieb 4 Å) **(GHS02)**, Trifluoressigsäureethylester **(GHS02, GHS05, GHS07)**, Natriumethanolat (aufbewahrt unter Argon) **(GHS02, GHS05)**, 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) **(GHS06)**, Natriumhydroxid **(GHS05)**, Thymolphthalein

Durchführung: Die Experimentgruppe ist in ihrer Konzeption auf ein strukturiertes Erarbeiten und Plausibilisieren des Mechanismus abgestimmt und sollte daher vollständig und in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden.

Vorbereitung: Die Lösungen von Natriumethanolat, 4-DMAP und Natriumhydroxid werden mit einer Konzentration von $c = 0{,}05\ \text{mol L}^{-1}$ angesetzt. Hierzu werden 17 mg Natriumethanolat, 30,5 mg 4-DMAP bzw. 10 mg Natriumhydroxid in jeweils einem 5-mL-Messkolben vorgelegt, mit Ethanol aufgefüllt und gut geschüttelt. Falls ein exaktes Einwiegen, z. B. wegen unzureichender Genauigkeit der Waage, nicht mehr möglich ist, empfehlen wir, nicht die Konzentration, sondern das Ansatzvolumen zu erhöhen und überschüssige Lösung ggf. zu verwerfen. Zur Herstellung der Thymolphthalein-Lösung wird eine Spatelspitze Thymolphthalein in 5 mL Ethanol gelöst.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat: In einer Schliffkappe werden 5 mL Natriumethanolat-Lösung (≙ 0,00025 mol) vorgelegt und mit 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung versetzt. Mit einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,12 mL Trifluoressigsäureethylester (≙ 0,001 mol) aufgezogen. Die Schliffkappe wird mit der Einheit aus Teflon-Stopfen und Edelstahl-Elektroden verschlossen und die Spritze mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche nicht berührt. Unter Rühren (400 rpm) wird die vorgelegte Lösung im Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird die Wechselspannungsquelle (6 V) eingeschaltet und die Aufzeichnung der Stromstärke in mA mittels Digital-Multimeter und angeschlossenem PC begonnen. Nach 1 Minute wird der Trifluoressigsäureethylester eingespritzt und die Veränderung der gemessenen Stromstärke über einen Zeitraum von 5 Minuten beobachtet.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zur Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat. Allerdings werden statt der Natriumethanolat-Lösung 5 mL 4-DMAP-Lösung (≙ 0,00025 mol) verwendet und keine Thymolphthalein-Lösung zugegeben. Die Stromstärke wird in µA aufgezeichnet. Die Messung wird zusätzlich als Blindprobe mit reinem Ethanol anstelle der 4-DMAP-Lösung wiederholt.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zur Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat. Allerdings werden statt der Natriumethanolat-Lösung 5 mL Natriumhydroxid-Lösung (≙ 0,00025 mol) verwendet.

Auswertung: Entsprechend der didaktischen Konzeption sind die drei Experimente schrittweise einzeln zu beobachten und zu deuten. Anzumerken ist, dass alle drei Messkurven mit fortschreitender Zeit einen marginalen Anstieg des Leitwerts zeigen. Dieser tritt auch in der Blindprobe auf und konnte von uns auf die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zurückgeführt werden. Zur Auswertung kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat: Die vorgelegte Natriumethanolat-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen einen Leitwert von ca. 0,77 mS auf. Thymolphthalein zeigt durch eine blaue Färbung einen basischen pH-Wert an. Wird Trifluoressigsäureethylester zugespritzt, fällt der Leitwert sprunghaft auf ca. 0,60 mS (Abb. 9), die blaue Färbung bleibt erhalten – die kleinen und damit sehr beweglichen Ethanolat-Ionen werden anteilig verbraucht und große, unbeweglichere Zwischenstufen-

ChiS_2016_7_65.indd 34 26.09.16 18:20

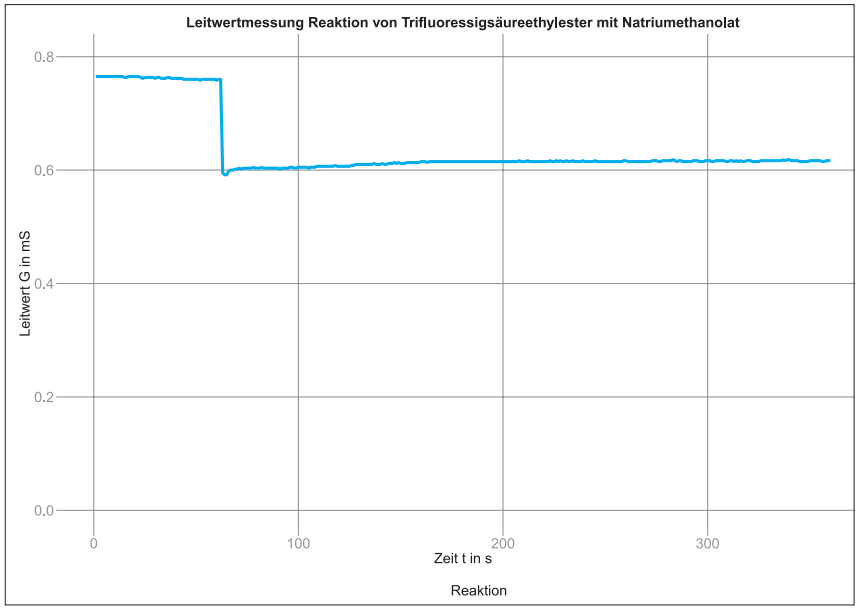


Abb. 9: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat

Ionen gebildet. Die im Gleichgewicht verbleibenden Ethanolat-Ionen bedingen weiterhin einen basischen pH-Wert.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP: Im Vergleich zur Natriumethanolat-Lösung weist die nicht-ionische 4-DMAP-Lösung einen wesentlich geringeren Leitwert von ca. 15,2 µS auf. Nach Zugabe des Trifluoressigsäureethylesters steigt dieser sprunghaft auf ca. 202,0 µS an und fällt zügig auf ca. 133,2 µS zurück. Anschließend steigt der Leitwert über einen Beobachtungszeitraum von 5 Minuten stetig um ca. 2,9 µS min^{-1} an (Abb. 10) – die neutralen 4-DMAP-Moleküle werden anteilig verbraucht und zwitterionische Zwischenstufen-Ionen gebildet. Der kurzfristige Leitfähigkeitssprung unmittelbar bei Zugabe des Trifluoressigsäureethylesters steht im Zusammenhang mit der Einspritzgeschwindigkeit und ist vermutlich auf eine anfänglich erhöhte Konzentration des Esters und somit auch der entstehenden Ionen direkt zwischen den Elektroden zurückzuführen. Der über den weiteren Beobachtungszeitraum auftretende stetige Anstieg des Leitwerts könnte auf eine Weiterreaktion zu Pyridinium- und Ethanolat-Ionen hindeuten, wofür jedoch keine NMR-spektroskopischen Belege gefunden werden konnten. Durch die Blindprobe kann ausgeschlossen werden, dass die eintretenden Effekte durch die Eigenleitfähigkeiten der Edukte verursacht werden.

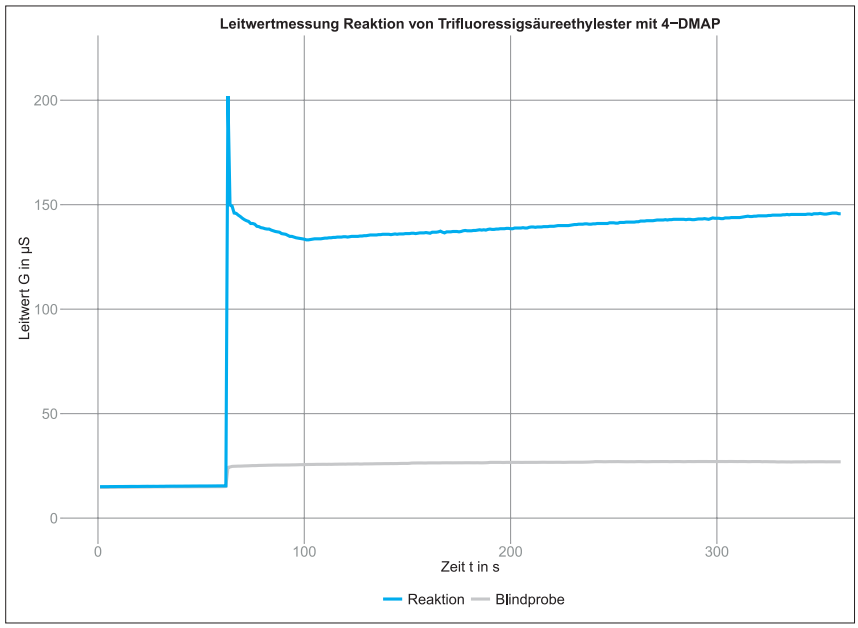


Abb. 10: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP (blau) sowie der Blindprobe (grau)

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid: Die vorgelegte Natriumhydroxid-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen einen mit der Natriumethanolat-Lösung vergleichbaren Leitwert von ca. 0,78 mS auf. Die Lösung ist basisch und der Indikator somit blau gefärbt. Wird der Trifluoressigsäureethylester zugespritzt, fällt der Leitwert sprunghaft auf ca. 0,59 mS (Abb. 11). Im Gegensatz zu Schritt 1 verschwindet die blaue Färbung dabei schlagartig – alle Schritte des Reaktionsmechanismus werden durchlaufen, die sehr beweglichen Hydroxid-Ionen quantitativ verbraucht und unbeweglichere, nur schwach basische Carboxylat-Ionen gebildet. Dadurch sinkt der Leitwert des Reaktionsgemisches, ebenso unterschreitet der pH-Wert den Umschlagpunkt des Indikators.

5 Fazit und Ausblick

Mit dem beschriebenen Experimentalsystem stellen wir eine Möglichkeit bereit, den Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse strukturiert prozessorientiert zu erschließen. Durch die kombinierte Analyse von Leitfähigkeit und pH-Wert können Aufbau und Abreaktion der Zwischenstufe eindeutig gegeneinander abgegrenzt, auf die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien zurückgeführt und schließlich zu einem schlüssig begründeten Reaktionsmechanismus zusammengeführt werden. Die Modellexperimente lassen dabei jeweils nur eine plausible Deutung zu.

Auf diese Weise wird es Lehramtsstudierenden nicht nur möglich, einen curricular relevanten Mechanismus von Seiten der Reaktanden zu erarbeiten. Mit der Analyse der Teilschritte können sie auch Konzeptwissen erlangen, das ein Verständnis einer Vielzahl organisch-chemischer Reaktionen eröffnet. Das geforderte Problemlösungsverhalten fördert dabei ein erfolgreiches Bewältigen auch unbekannter Fragestellungen und setzt dort an, wo Studien aktuell Defizite diagnostizieren. So bietet die dargestellte Lerngelegenheit die Chance, einen Beitrag zur Professionalisierung angehender Lehrkräfte zu leisten – hinsichtlich des fachwissenschaftlichen Verständnisses ebenso wie hinsichtlich der fachdidaktischen Expertise.

ChiS_2016_7_65.indd 35 26.09.16 18:20

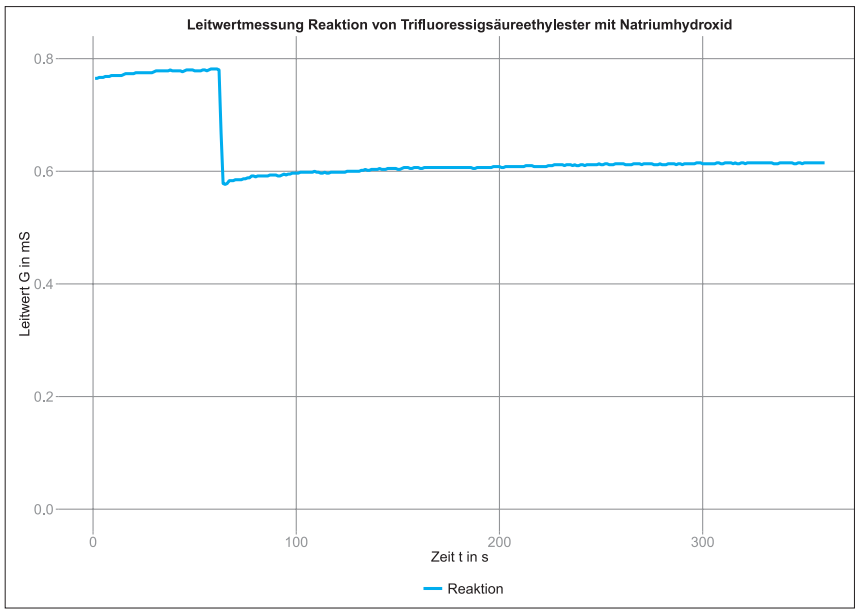


Abb. 11: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid

Für die Zukunft planen wir weitere experimentelle Lerngelegenheiten zum prozessorientierten Denken und konzeptbasierten Problemlösen in der Organischen Chemie. Der sich mit der induktiven Wirkung der Trifluormethylgruppe des hier eingesetzten Esters bereits andeutende Einfluss von Substituenteneffekten auf das chemische Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit bietet dabei Potential für eine tiefergehende Betrachtung von Thermodynamik und Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse. Gleichzeitig können auf der Grundlage dieses Reaktionsmechanismus elektronische Substituenteneffekte und die daraus resultierenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Konkurrenzexperimente systematisch erschlossen werden.

6 Förderhinweis

Dieses Vorhaben wird im Rahmen der gemeinsamen „Qualitätsoffensive Lehrerbildung“ von Bund und Ländern mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01JA1504 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. ■

Literatur

[1] N. Graulich, The tip of the iceberg in organic chemistry classes: how do students deal with the invisible? Chem. Educ. Res. Pract. **16** *(1), S. 9–21 (2015).*
[2] M. E. Anzovino, S. L. Bretz, Organic chemistry students' ideas about nucleophiles and electrophiles: the role of charges and mechanisms. Chem. Educ. Res. Pract. **16** *(4), S. 797–810 (2015).*
[3] K. Zierer, Kernbotschaften aus John Hatties Visible Learning. Konrad-Adenauer-Stifung e. V., Sankt Augustin, Berlin (2014).
[4] R. S. DeFever, H. Bruce, G. Bhattacharyya, Mental Rolodexing: Senior Chemistry Majors' Understanding of Chemical and Physical Properties. J. Chem. Educ. **92** *(3), S. 415–426 (2015).*
[5] D. P. Cartrette, P. M. Mayo, Students' understanding of acids/bases in organic chemistry contexts. Chem. Educ. Res. Pract. **12** *(1), S. 29–39 (2011).*
[6] N. P. Grove, M. M. Cooper, K. M. Rush, Decorating with Arrows: Toward the Development of Representational Competence in Organic Chemistry. J. Chem. Educ. **89** *(7), S. 844–849 (2012).*
[7] R. Ferguson, G. M. Bodner, Making sense of the arrow-pushing formalism among chemistry majors enrolled in organic chemistry. Chem. Educ. Res. Pract. **9** *(2), S. 102–113 (2008).*
[8] G. Bhattacharyya, G. M. Bodner, "It Gets Me to the Product": How Students Propose Organic Mechanisms. J. Chem. Educ. **82** *(9), S. 1402–1407 (2005).*
[9] G. T. Rushton, R. C. Hardy, K. P. Gwaltney, S. E. Lewis, Alternative conceptions of organic chemistry topics among fourth year chemistry students. Chem. Educ. Res. Pract. **9** *(2), S. 122–130 (2008).*
[10] J. B. Friesen, Saying What You Mean: Teaching Mechanisms in Organic Chemistry. J. Chem. Educ. **85** *(11), S. 1515–1518 (2008).*
[11] A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, Mechanisms before Reactions: A Mechanistic Approach to the Organic Chemistry Curriculum Based on Patterns of Electron Flow. J. Chem. Educ. **92** *(5), S. 803–810 (2015).*
[12] V. Talanquer, J. Pollard, Let's teach how we think instead of what we know. Chem. Educ. Res. Pract. **11** *(2), S. 74–83 (2010).*
[13] D. M. Cullen, Modeling Instruction: A Learning Progression That Makes High School Chemistry More Coherent to Students. J. Chem. Educ. **92** *(8), S. 1269–1272 (2015).*
[14] E. Posthuma-Adams, How the Chemistry Modeling Curriculum Engages Students in Seven Science Practices Outlined by the College Board. J. Chem. Educ. **91** *(9), S. 1284–1290 (2014).*
[15] M. L. Bender, Oxygen Exchange as Evidence for the Existence of an Intermediate in Ester Hydrolysis. J. Am. Chem. Soc. **73** *(4), S. 1626–1629 (1951).*
[16] M. L. Bender, Intermediates in the Reactions of Carboxylic Acid Derivatives. II. Infrared Absorption Spectra as Evidence for the Formation of Addition Compounds of Carboxylic Acid Derivatives. J. Am. Chem. Soc. **75** *(23), S. 5986–5990 (1953).*
[17] A. Moffat, H. Hunt, Solvent and Chain Length Effects in the Non-catalyzed Hydrolysis of Some Alkyl and Aryl Trifluoroacetates. J. Am. Chem. Soc. **81** *(9), S. 2082–2086 (1959).*
[18] M. Prashad, B. Hu, D. Har, O. Repič, T. J. Blacklock, A new, convenient and selective 4-dimethylaminopyridine-catalyzed trifluoroacetylation of anilines with ethyl trifluoroacetate. Tetrahedron Lett. **41** *(51), S. 9957–9961 (2000).*
[19] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, The DMAP-Catalyzed Acetylation of Alcohols—A Mechanistic Study (DMAP=4-(Dimethylamino)pyridine). Chem. Eur. J. **11** *(16), S. 4751–4757 (2005).*
[20] H. Neuvonen, K. Neuvonen, A. Koch, E. Kleinpeter, P. Pasanen, Electron-Withdrawing Substituents Decrease the Electrophilicity of the Carbonyl Carbon. An Investigation with the Aid of 13_C NMR Chemical Shifts, ν(C=O) Frequency Values, Charge Densities, and Isodesmic Reactions To Interprete Substituent Effects on Reactivity. J. Org. Chem. **67** *(20), S. 6995–7003 (2002).*
[21] A. Trabert, F. Eckert, M. Schween, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen. CHEMKON (zur Veröffentlichung angenommen).

Anschrift des Verfassers:
Dr. Michael Schween
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg
schweenm@staff.uni-marburg.de

ChiS_2016_7_65.indd 36 26.09.16 18:20

4.2 Publikation 2: »Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Entwicklung eines konzeptbasierten Zugangs durch Inventing with Contrasting Cases am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«

Dieser Artikel legt dar, wie am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse das übergeordnete Konzept elektronischer Substituenteneffekte entlang prozessorientierter und konzeptbasierter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien erschlossen und Konzeptwissen zum Zusammenhang von Struktur und Reaktivität entwickelt werden kann. Hierzu wird eine Lerngelegenheit vorgestellt, die einen innovativen Zugang zunächst zur Wirkungsweise mesomerer Effekte eröffnet und diagnostizierten defizitären Vorstellungen Studierender hiervon begegnet.

Einleitend wird gezeigt, wie das nach dem ICC-Ansatz entwickelte didaktische Konzept den Ansprüchen wissenschaftlichen Erkenntnisgewinns und individueller Wissenskonstruktion in der Organischen Chemie gleichermaßen gerecht werden kann. Nachfolgend wird ein Reaktionssystem beschrieben, das die Ausprägungen mesomerer Effekte diskret abbildet, zugrundeliegende Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen einer differenzierten strukturtheoretischen Analyse zugänglich macht und evidenzgestützte Aussagen zu deren Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf ermöglicht. Als Modellreaktion dient die alkalische Esterhydrolyse. Zur Referenz wird die Hydrolyse von Benzoesäureethylester verwendet, die zusammen mit den analogen Hydrolysen von 4-Nitro- und 4-Methoxybenzoesäureethylester ein CC-Set bildet. Zu beiden CCs werden fachliche Sachzusammenhänge mesomerer sowie nachrangiger induktiver Effekte im Detail erörtert, über den Reaktionsverlauf auftretende (des-)aktivierende/(de-)stabilisierende Wirkungen der Substituenten erklärt und deren Folgen für die Reaktion diskutiert. In zwei Experimenten werden die Ester mit TBAH in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Im ersten Experiment wird die Leitfähigkeitsänderung der Reaktionsgemische *nacheinander* mit der zur alkalischen Esterhydrolyse entwickelten Reaktions- und Messapparatur computergestützt im zeitlichen Verlauf verfolgt. Im zweiten Experiment wird Thymolphthalein ergänzt und die pH-Wert-Änderung der Reaktionsgemische *parallel* über die sukzessive Entfärbung des Indikators beobachtet. In allen drei Reaktionen sinken Leitwert sowie pH-Wert auf ein niedrigeres Niveau und weisen so darauf hin, dass der Reaktionsmechanismus vollständig durchlaufen wird. Im Falle von 4-Nitrobenzoesäureethylester tritt der Effekt schlagartig und damit schneller, im Falle von 4-Methoxybenzoesäureethylester hingegen langsamer als in der Referenzreaktion ein. Eine strukturtheoretisch vorhersagbare aktivierende/stabilisierende Wirkung des Nitro-Substituenten und desaktivierende/destabilisierende Wirkung des Methoxy-Substituenten in *para*-Stellung kann entsprechend plausibilisiert werden.

Zum Schluss wird ein Ausblick auf die zukünftige Ergänzung zusätzlicher CC-Sets zur weiteren Differenzierung elektronischer Substituenteneffekte gegeben.

Der Entwurf der Lerngelegenheit wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Michael Schween entwickelt. Die individuelle Leistung umfasst die vollständige Detailkonzeption, Realisierung, Vermessung und NMR- sowie *In-situ*-FTIR-spektroskopische Analyse des Reaktionssystems. Das Manuskript wurde vollständig selbst verfasst.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

A. Trabert, M. Schween, »Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Entwicklung eines konzeptbasierten Zugangs durch Inventing with Contrasting Cases am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, *CHEMKON* **2018**, *25*, 334–342, DOI `10.1002/ckon.201800010`.

© WILEY-VCH Verlag GmbH. Nachdruck mit Genehmigung.

Inhalte dieser Publikation wurden vorab auf wissenschaftlichen Tagungen vorgestellt:

Poster

A. Trabert, M. Schween, »Exploring Electronic Substituent Effects – a case comparison and inventing approach for meaningful learning«, ESERA 2017 Conference, Dublin, **2017**.

A. Trabert, M. Schween, »Auf Hammetts Spuren – Entwicklung eines substanziellen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, MARA Day, Marburg, **2015**.

A. Trabert, M. Schween, »Auf Hammetts Spuren – Entwicklung eines substanziellen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Dresden, **2015**.

Vorträge

A. Trabert, M. Schween, »Contrasting-Case-Reaktionssysteme – Case-Comparison- und Inventing-Lerngelegenheiten als Grundlage eines strukturierten Zugangs zu fachgerechten Erklärungen in der Organischen Chemie«, GDCP-Jahrestagung, Regensburg, **2017**.

A. Trabert, M. Schween, »Auf Hammetts Spuren – Entwicklung eines substanziellen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, MARA Day, Marburg, **2015**.

DOI: 10.1002/ckon.201800010

Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Entwicklung eines konzeptbasierten Zugangs durch Inventing with Contrasting Cases am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse

Andreas Trabert und Michael Schween[a]*

Zusammenfassung: Elektronische Substituenteneffekte üben auf der Ebene der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen einen Einfluss auf den Verlauf von Reaktionen aus. Die Vorstellungen Studierender hierzu sind jedoch oftmals fehlerhaft, verkürzt und/oder auf einen bestimmten Kontext limitiert. Mit einer neuen Lerngelegenheit wird Studierenden des gymnasialen Lehramts (L3) ein innovativer Zugang zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Hydrolyse substituierter Benzoesäureethylester eröffnet. Das Reaktionssystem auf der Grundlage des *Inventing-with-Contrasting-Cases*-Ansatzes (ICC) ermöglicht es, den Einfluss verschiedener Substituenten auf den Reaktionsverlauf schrittweise zu erklären und anhand von Leitfähigkeits- und pH-Wert-Änderungen experimentell zu verfolgen. In der hier vorgestellten ersten Entwicklungsstufe wird der Fokus auf die Betrachtung mesomerer Effekte anhand von *para*-ständigen Nitro- und Methoxy-Substituenten gerichtet. Zugleich wird damit die Voraussetzung für eine zukünftige Erweiterung zur systematischen Untersuchung zusätzlicher Substituenteneffekte geschaffen. Wir erwarten von dieser Lerngelegenheit einen positiven Einfluss auf das Erlernen übergeordneter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien sowie den Erwerb transferfähigen Konzeptwissens zu elektronischen Substituenteneffekten als Beitrag zur fachlichen und fachdidaktischen Professionalisierung angehender Lehrkräfte.

Stichworte: alkalische Esterhydrolyse · elektronische Substituenteneffekte · konzeptbasiertes Problemlösen · Inventing with Contrasting Cases (ICC) · Hochschuldidaktik

How do electronic substituent effects work? – Design of a concept-based approach applying inventing with contrasting cases to the example of alkaline ester hydrolysis

Abstract: Substituents affect the course of reactions at the level of structure-reactivity relationships. Students' understanding on this is yet often deficient, abridged and/or bound to a specific context. With a new learning environment for pre-service teachers' education, an innovative approach to the crosscutting concept of electronic substituent effects illustrated by the example of the alkaline hydrolysis of substituted ethyl benzoates is provided. The reaction system based on the *inventing with contrasting cases* approach (ICC) enables stepwise explanation of different substituents' impact on the reaction that is experimentally monitored through conductivity and pH changes. At the first stage of development, the focus is on discussing resonance effects using nitro and methoxy groups situated in the *para* position. The reaction system provides, concomitantly, the basis for a future expansion enabling a systematic investigation of further substituent effects. We expect a positive impact on pre-service teachers' problem-solving skills and explanation strategies as well as an enhancement of transferable conceptual knowledge about electronic substituent effects from this learning environment.

Keywords: alkaline ester hydrolysis · electronic substituent effects · concept-based problem-solving · inventing with contrasting cases (ICC) · higher chemical education

1. Einleitung

Die Organische Chemie ist keine ausschließlich analytische, sondern vor allem eine synthetische Wissenschaft, die erhebliche Kreativität erfordert. Dies wird immer dann deutlich, wenn innovative Wege zur Synthese neuer Verbindungen, beispielsweise in der Material- oder Wirkstoffforschung, gesucht werden. Oft spielen hierbei elektronische Substituenteneffekte als universelle Möglichkeit zur Steuerung organisch-chemischer Reaktionen die entscheidende Rolle. Durch gezieltes Einführen von Substituenten mit mesomerem und/oder induktivem Effekt kann die Aktivierung bzw. Desaktivierung reaktiver Zentren ebenso wie die Stabilisierung bzw. Destabilisierung von Edukten, Zwischenstufen und Produkten bewirkt und so Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeiten, chemische Gleichgewichte und Selektivitäten genommen werden.

Elektronische Substituenteneffekte üben somit auf der Ebene der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen einen Einfluss auf den Verlauf von Reaktionen aus. Insbesondere der mesomere Effekt spielt in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle, handelt es sich hierbei doch um ein übergeordnetes, für das Verständnis der Organischen Chemie fundamentales Konzept. Erkenntnisse zu Vorstellungen Studierender von der Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte zeigen jedoch, dass diese oftmals fehlerhaft [1], verkürzt [2,3,4] und/oder auf einen bestimmten Kontext limitiert sind [5]. Daher ist anzunehmen, dass Studierende bei Problemstellungen zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte vielfach

[a] A. Trabert, Dr. M. Schween
Philipps-Universität Marburg,
Fachbereich Chemie,
Hans-Meerwein-Straße 4,
D-35032 Marburg
* E-Mail: schweenm@staff.uni-marburg.de

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

nicht auf ein fundiertes Verständnis zurückgreifen, sondern von defizitären Vorstellungen geleitet werden.

Für angehende Lehrkräfte ist dieses allerdings in zweierlei Hinsicht bedeutend: Zum einen spielen elektronische Substituenteneffekte eine entscheidende Rolle für verschiedene schulrelevante Themen wie z. B. den Verlauf von Substitutionsreaktionen nach dem S_N1-, S_N2- und S_EAr-Mechanismus und Additionsreaktionen nach dem A_E-Mechanismus, die Acidität organischer Säuren und Basen sowie die Farbigkeit bestimmter organischer Verbindungen. Zum anderen bieten sie als Effekte struktureller Eigenschaften auf den energetischen Verlauf von Reaktionen didaktisches Potential [6]. Dieses umfasst das modellhafte Erlernen übergeordneter, prozessorientierter und konzeptbasierter Erklärungsstrategien zu Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in der Organischen Chemie [7,8] sowie den Erwerb transferfähigen Fachwissens [9] als Grundlage für ein *Meaningful Learning* [10]. Die Verschiedenartigkeit der Wirkungsweisen erfordert hierzu ein strukturiertes und differenziertes Erschließen der Thematik.

Ziel der hier beschriebenen Forschung stellt daher die Entwicklung einer Lerngelegenheit für Studierende des gymnasialen Lehramts (L3) dar, die einen innovativen Zugang zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse eröffnet. Diese knüpft an eine bestehende Lerngelegenheit zum prozessorientieren Erarbeiten des Reaktionsmechanismus an [11] und soll durch Konkurrenzreaktionen den systematischen Vergleich von Substituenteneffekten auf den Reaktionsverlauf in einem aus fachdidaktischer Sicht eher ungewohnten Kontext erlauben. Das Reaktionssystem soll Lernenden das schrittweise Erarbeiten konsistenter Erklärungsmuster durch vergleichende Strukturbetrachtungen, die Vorhersage daraus resultierender energetischer Konsequenzen und deren unmittelbarer Prüfung im Experiment ermöglichen, während verkürzte Heuristiken keine zufriedenstellenden Lösungen mehr liefern können. Anhand der hierzu herangezogenen Konzepte und Repräsentationen soll Lehrenden zudem die Bestimmung der erreichten Erklärungstiefe erlaubt werden. In der hier vorgestellten ersten Entwicklungsstufe wird der Fokus auf die Betrachtung mesomerer Effekte gerichtet. Zugleich wird damit die Voraussetzung für eine zukünftige Erweiterung zur systematischen Untersuchung zusätzlicher Substituenteneffekte geschaffen.

Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben im Detail den fachdidaktischen Ansatz, fachwissenschaftliche Sachzusammenhänge sowie die Konzeption und Umsetzung der Lerngelegenheit. Von einer zukünftigen Implementation erwarten wir einen positiven Einfluss auf das Erlernen übergeordneter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien sowie den Erwerb transferfähigen Konzeptwissens zu elektronischen Substituenteneffekten als Beitrag zur fachlichen und fachdidaktischen Professionalisierung angehender Lehrkräfte.

2. Fachdidaktischer Ansatz und fachwissenschaftliche Sachzusammenhänge

Der Zusammenhang von Struktur- und Reaktivität als Teil des übergeordneten Struktur-Eigenschafts-Konzepts stellt Studierende vor besondere Herausforderungen. Studien zeigen, dass nur eine Minderheit im Zuge des Studiums hierzu fachgerechte Erklärungsstrategien auf dem Niveau des *strukturellen Interaktionismus*, entwickelt [12]. Insbesondere die elektronische Interaktion mehrerer Strukturmerkmale stellt sie vor Schwierigkeiten, den daraus resultierenden Einfluss auf die Reaktivität von Verbindungen zu erklären [13]. Konkrete Erkenntnisse zum Verständnis der Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte liegen aus Studien zum Umgang mit Problemstellungen im Bereich organisch-chemischer Säure-Base-Reaktionen vor. Diese zeigen, dass viele Studierende die Acidität organischer Säuren nicht anhand der – maßgeblich von mesomeren und induktiven Effekten beeinflussten – Stabilität der korrespondierenden Base beurteilen bzw., falls doch, zu falschen Schlüssen gelangen [2,3]. Dabei nutzen sie häufig isolierte Fakten, Regeln und Konzepte, anstatt einen multivariaten Erklärungsansatz zu verfolgen [3,5]. Auch wenn sie mit der Stabilität der korrespondierenden Base argumentieren, den Einfluss dieser Effekte erkennen und die korrekten Schlussfolgerungen ziehen, erfolgt dies vielfach über verkürzte Heuristiken anstelle fachgerechter Erklärungen [4,5]. Wissen über elektronische Substituenteneffekte bleibt dabei eng an den fachlichen Kontext gebunden, in dem es erworben wurde [5]. Obwohl bisher keine Erkenntnisse aus anderen Fachkontexten vorliegen, ist davon auszugehen, dass viele Studierende kein strukturell-interaktionistisches Verständnis [12] zu diesem Thema besitzen, das sie *kontextunabhängig* als Konzeptwissen zum Lösen reaktionsmechanistischer Problemstellungen heranziehen können. Daraus resultiert die Gefahr, dass Reaktionsverläufe falsch gedeutet und elektronische Substituenteneffekte hinsichtlich ihrer Wirkung nicht im Detail korrekt erklärt, bei Überlagerung nicht differenziert und in ungewohnten Kontexten sogar vollständig vernachlässigt werden.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Lerngelegenheit an, die eine Möglichkeit zum Lernen nach dem konstruktivistischen Prinzip des *Meaningful Learning* [10] eröffnet: neues Wissen soll durch Anwendung und Vernetzung bereits erlernter Inhalte und Konzepte erschlossen und in bestehende Wissensstrukturen integriert werden. Gleichzeitig können bestehende limitierte oder fehlerhafte Konstrukte revidiert werden. Einen hierzu geeigneten fachgerechten Problemlösungsansatz bietet Goodwins Modell zu Erklärungen in der Organischen Chemie [7,8], das als theoretische Grundlage für den beabsichtigten Erkenntnisprozess dient. Dieses Modell fußt auf der Vorstellung von organisch-chemischen Reaktionen als Transformationsprozessen von Entitäten, die einem Pfad entlang des energetischen Potentials folgen. Aus Annahmen zum Verlauf der

Andreas Trabert studierte an der Philipps-Universität Marburg Chemie und Geographie für das Lehramt an Gymnasien und legte 2012 die Erste Staatsprüfung ab. Seit 2013 arbeitet er als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der AG Fachdidaktik der Organischen Chemie von Dr. Michael Schween. Dort beschäftigt er sich seit 2014 mit einem Promotionsvorhaben zur Entwicklung experimentgestützter Interventionen für die Förderung prozessorientierten und konzeptbasierten Problemlösens bei angehenden Lehrkräften.

Michael Schween ist Akademischer Direktor am Fachbereich Chemie der Universität Marburg. Nach erstem (1984) und zweitem Staatsexamen (1986) wurde er 1989 an der Universität Marburg in Organischer Chemie promoviert und war anschließend NMR-Laborleiter der Hüls AG in Marl. 1990 kehrte er an die Uni Marburg zurück, war 2005 Mitbegründer des Chemikum Marburg und von 2006 bis 2010 Vizepräsident/Lehre. Seit etwa 2012 entwickelt er mit seiner Arbeitsgruppe neue Experimente zum prozessbezogenen, konzeptbasierten Denken in der Organischen Chemie sowie neue 3D-Prozessmodelle für inklusiven Chemieunterricht mit dem Förderschwerpunkt Sehen.

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

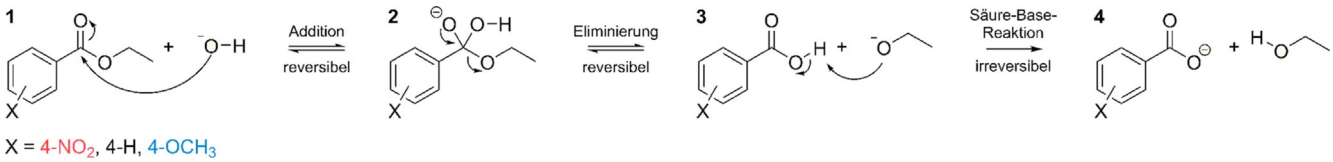


Abb. 1: Reaktionsmechanismus der alkalischen Hydrolyse substituierter Benzoesäureethylester

potentiellen Energie können daher Informationen zum Reaktionsverlauf gewonnen werden. Diese Annahmen werden getroffen, indem strukturelle Merkmale der Entitäten unter Anwendung von Konzepten fragengeleitet analysiert und in Aussagen zur potentiellen Energie überführt werden [8]. Als geeignete Repräsentationen dienen hierzu Strukturformeln und korrespondierende Energiediagramme [7]. Eine fachdidaktische Strukturierungshilfe zur Konzeptanwendung bieten die *Basiskonzepte der Chemie* [14]. Im Fokus unserer Lerngelegenheit steht diesbezüglich die Frage, welchen Einfluss Substituenten als Strukturmerkmal auf die Energie und daraus resultierend auf die Geschwindigkeit einer Reaktion haben, die weiterhin dem gleichen Reaktionspfad folgt und wie dieser Einfluss fachgerecht begründet werden kann.

Um eine der Vielfältigkeit der Wirkungsweisen und -richtungen elektronischer Substituenteneffekte angemessene Erschließung der Thematik zu ermöglichen, wurde die Lerngelegenheit nach dem *Inventing-with-Contrasting-Cases*-Ansatz (ICC) [15,16] konzipiert. Jeder *Contrasting Case* bildet dabei eine Ausprägung des Fachgegenstandes ab, in der er sich von den anderen unterscheidet. Mit einem Satz von Contrasting Cases wird der Fachgegenstand somit in seinen Variationen systematisch erfasst. Im Zuge des Erarbeitungsprozesses können die Contrasting Cases schrittweise bezüglich ihrer Gemeinsamkeiten und Unterscheidungsmerkmale verglichen *(Comparison)* und darauf aufbauend Erklärungen zu den Auswirkungen dieser Unterschiede unter Rückgriff auf bestehendes Wissen entwickelt werden *(Inventing)*. Für den Einsatz von Fallvergleichen *(Case Comparisons)* konnten in vielfältigen Anwendungsszenarien bereits positive Effekte auf das Verständnis komplexer Inhalte, das Erkennen grundlegender Zusammenhänge und den Wissenstransfer nachgewiesen werden [17], während speziell der Nutzen des Inventing-Schritts weiterer Absicherung bedarf. Diesem zuträglich erscheint insbesondere bei komplexen, nur konzeptbasiert zu erklärenden Inhalten ein hohes Maß an Instruktion und eine Möglichkeit zur Prüfung entwickelter Erklärungen [18]. In der Chemiedidaktik hat dieser Ansatz bisher nur vereinzelt Anwendung gefunden. Insbesondere für die Organische Chemie auf universitärem Niveau bietet er jedoch als didaktisches Konzept, das der epistemischen Praxis dieser Disziplin entspricht, vielversprechende Möglichkeiten [6]. Wir verwenden in der konzipierten Lerngelegenheit zu einem Satz von zwei Contrasting Cases eine nicht durch Substituenteneffekte beeinflusste Referenzreaktion. Den Inventing-Schritt erweitern wir mit einem System differenzierender Experimente nach dem *Guided-Inquiry*-Ansatz [19] um die Möglichkeit, entwickelte Hypothesen versuchsgestützt zu prüfen *(Observation)*.

Als Modellreaktion nutzen wir – in Anlehnung an klassische Forschungsarbeiten zu Linearen Freie-Enthalpie-Beziehungen [20,21,22] – die alkalische Hydrolyse verschieden substituierter Benzoesäureethylester (Abb. 1). Diese bietet eine geeignete und möglichst einfache strukturelle Grundlage für ein variables Reaktionssystem zum Vergleich elektronischer Substituenteneffekte. Ausgangspunkt und zugleich Referenzreaktion ist die alkalische Hydrolyse von Benzoesäureethylester. Die Reaktion verläuft nach einem zweistufigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus mit nachfolgender Brønsted-Säure-Base-Reaktion [23], zu dem wir an anderer Stelle bereits einen gestuften prozessorientierten Zugang vorgestellt haben [11].

Als strukturanaloge Reaktanden dienen 4-Nitrobenzoesäureethylester und 4-Methoxybenzoesäureethylester, die nach demselben Reaktionsmechanismus hydrolysiert werden. Die Hydrolyse unterliegt dabei jedoch dem Einfluss des jeweiligen Substituenten auf die potentielle Energie [23]. Durch einfache Variation des Substituenten am Phenyl-Ring des Benzoesäureethylesters kann so unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen die Wirkung elektronischer Substituenteneffekte auf Kinetik und Thermodynamik der Reaktion vergleichend diskutiert, vorhergesagt und experimentell erschlossen werden.

Im Falle von 4-Nitrobenzoesäureethylester übt der *para*-ständige Nitro-Substituent einen mesomeren Elektronenzug *(−M-Effekt)* aus. Dieser wirkt gemäß dem Phenylogie-Prinzip über das delokalisierte π-Elektronen-System des Phenyl-Rings bis zum reaktiven Zentrum α-ständigen Kohlenstoff-Atom und kann durch vier relevante mesomere Grenzformeln qualitativ dargestellt werden (Abb. 2, oben).[1] Durch die daraus resultierende Ladungsverteilung ist das α-ständige Kohlenstoff-Atom partiell positiv geladen (Abb. 2, oben, Grenzformel unten rechts). Zwischen diesem und dem reaktiven Zentrum tritt infolgedessen ein induktiver Elektronenzug *(−I-Effekt)* auf – der −M-Effekt des Substituenten wird „weitergeleitet" und die Ladungsdichte am reaktiven Zentrum verringert.[2]

Neben dem −M-Effekt übt der Nitro-Substituent zusätzlich einen direkten −I-Effekt auf das reaktive Zentrum aus, der dessen Ladungsdichte weiter verringert (Abb. 2, unten).[3] Der induktive Effekt nimmt über die Distanz zwischen Substituent und reaktivem Zentrum ab [27] und ist daher im vorliegenden Fall der Wirkung des −M-Effekts unterzuordnen. Für die Betrachtung des induktiven Effekts wurde entsprechend eine vereinfachte Repräsentation gewählt (Abb. 2, unten).

Aus den Strukturbetrachtungen können Aussagen zum energetischen Verlauf der Reaktion getroffen werden: Im Vergleich zum unsubstituierten Benzoesäureethylester wird der 4-Nitrobenzoesäureethylester durch die geringere Ladungsdichte und die daraus resultierende höhere Elektrophilie des Car-

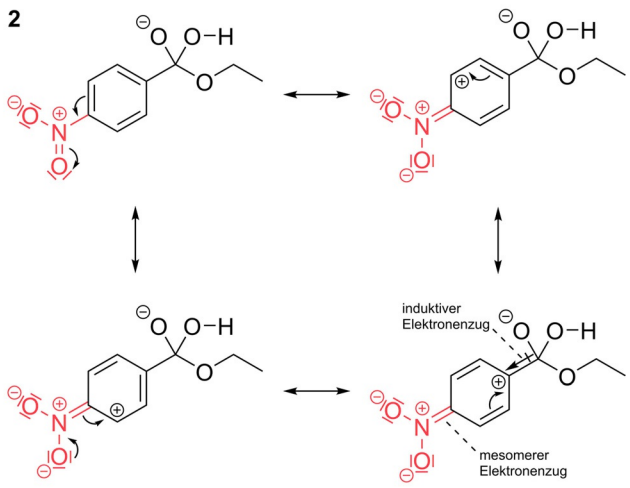
[1] Ebenso liegt innerhalb des Nitro-Substituenten ein delokalisiertes π-Elektronen-System vor, das durch eine weitere mesomere Grenzformel beschrieben werden kann. Diese ist aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht abgebildet.

[2] Der Einfluss von Substituenten auf die Ladungsverteilung in aromatischen Systemen ist für substituierte Benzole im Detail beschrieben [24, 25]. Für substituierte Benzoesäureethylester muss berücksichtigt werden, dass auch der Substituent einen Einfluss durch das reaktive Zentrum erfährt *(umgekehrter Substituenteneffekt)* [26]. Ebenso bestehen Wechselwirkungen innerhalb des delokalisierten π-Elektronen-Systems *(π-π-Abstoßung)* [25]. Beide Effekte werden als nachrangig angesehen und hier nicht weiter diskutiert.

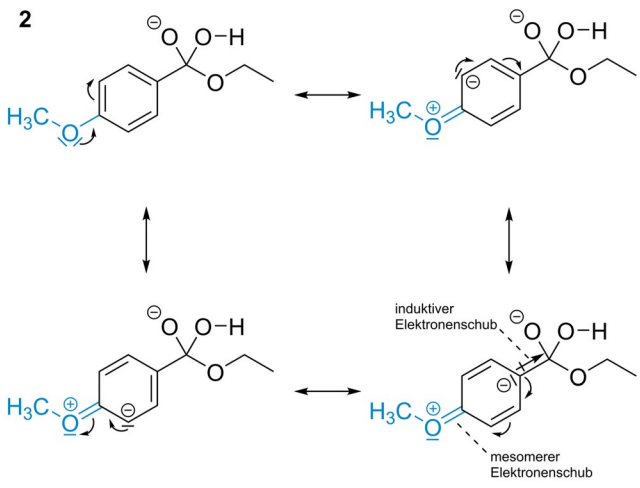
[3] Der induktive Effekt wird durch die Eigenschaften der Heteroatome des Substituenten (u. a. deren Elektronegativität) und der daraus resultierenden Ladungsverteilung bestimmt [27, 28, 29]. Die Wirkung kann über die Polarisierung der σ-Bindungen *(σ-induktiver Effekt)* und nachrangig der π-Bindungen *(π-induktiver Effekt)* [30] sowie einen elektrostatischen Feldeffekt erklärt werden [31, 29].

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

–M-Effekt des *para*-ständigen Nitro-Substituenten:



+M-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten:



–I-Effekt des *para*-ständigen Nitro-Substituenten:

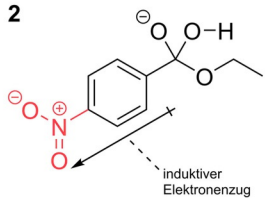


Abb. 2: –M-Effekt und –I-Effekt des *para*-ständigen Nitro-Substituenten in der tetraedrischen Zwischenstufe

–I-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten:

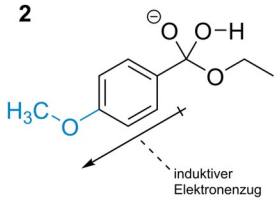


Abb. 3: +M-Effekt und –I-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten in der tetraedrischen Zwischenstufe

boxyl-Kohlenstoffatoms schon im Grundzustand aktiviert. Die tetraedrische Zwischenstufe wird stabilisiert und über einen energetisch niedrigeren Übergangszustand schneller gebildet. Die Acidität der aus dem Zerfall der Zwischenstufe hervorgehenden Carbonsäure wird erhöht und das in der abschließenden Brønsted-Säure-Base-Reaktion entstehende Carboxylat-Ion als korrespondierende Base stabilisiert und somit gegenüber dem Alkoholat-Ion bevorzugt gebildet (Abb. 4, oben).

Im Falle von 4-Methoxybenzoesäureethylester übt der *para*-ständige Methoxy-Substituent einen mesomeren Elektronenschub *(+M-Effekt)* aus (Abb. 3, oben). Aufgrund von Delokalisation liegt ein partiell negativ geladenes α-ständiges Kohlenstoff-Atom vor (Abb. 3, oben, Grenzformel unten rechts), das durch induktiven Elektronenschub *(+I-Effekt)* die Ladungsdichte am reaktiven Zentrum erhöht. Auch der Methoxy-Substituent weist zusätzlich einen direkten –I-Effekt auf (Abb. 3, unten). Er steht dem +M-Effekt entgegen, ist diesem jedoch im vorliegenden Fall aus den genannten Gründen in seiner Wirkung unterlegen.

Aus den Strukturbetrachtungen kann geschlossen werden, dass der Methoxy-Substituent einen gegenteiligen Effekt auf den energetischen Verlauf der Reaktion bewirkt: Im Vergleich zum unsubstituierten Benzoesäureethylester wird der 4-Methoxybenzoesäureethylester im Grundzustand desaktiviert. Die tetraedrische Zwischenstufe wird destabilisiert und über einen energetisch höheren Übergangszustand langsamer gebildet. Ebenso wird die Acidität der Carbonsäure herabgesetzt und das entstehende Carboxylat-Ion destabilisiert und somit weniger bevorzugt gebildet (Abb. 4, oben).

Beide Contrasting Cases können nach dem beschriebenen Ansatz bearbeitet werden. Im Comparison-Schritt können die Entitäten jedes Reaktionsschritts mit der Referenzreaktion verglichen, im nachfolgenden Inventing-Schritt Erklärungen für die Auswirkungen vorliegender struktureller Unterschiede entwickelt und Hypothesen abgeleitet werden, die schließlich im Observation-Schritt geprüft werden können. Hierzu muss zunächst bestehendes Wissens aus dem Bereich des Struktur-Eigenschafts- und des Donator-Akzeptor-Konzepts auf die durch Lewis-Formeln repräsentieren Entitäten (Abb. 4, Mitte) angewendet werden: Anhand mesomerer Grenzformeln kann die Ladungsverteilung innerhalb des delokalisierten π-Elektronen-Systems der jeweiligen Struktur bestimmt werden. Erst indem die Polarisierung der σ-Bindung zum reaktiven Zentrum und die daraus resultierende Induktion in die Strukturbetrachtung integriert wird, kann jedoch die indirekte Wirkung des mesomeren Effekts auf dessen Elektrophilie konsistent begründet werden. Gleichzeitig muss der direkte induktive Effekt des jeweiligen Substituenten einschließlich dessen Distanzabhängigkeit diskutiert werden. Verkürzte Heuristiken oberhalb der Strukturebene liefern an dieser Stelle keine widerspruchsfreie Erklärung mehr. Aus der Kombination dieser Effekte können für beide Contrasting Cases qualitative Annahmen zur potentiellen Energie und damit zur (Des-)Aktivierung bzw. (De-)Stabilisierung jeder Entität im Vergleich zur Referenzreaktion getroffen werden. Diese Annahmen sind in Energiediagrammen visualisierbar (Abb. 4, unten). Ausgehend von der energetischen Lage der Entitäten sind durch Heranziehen von bestehendem Wissen aus dem Bereich des Energie-Konzepts und des Konzepts des Chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit weiterführende Annahmen über den energetischen Verlauf der Transformationsprozesse möglich, sodass Übergangszustände beschrieben und qualitative Annahmen zur Aktivierungsenergie getroffen werden können. Damit kann der Effekt des jeweiligen Substituenten auf die relative Kinetik des Additions- und Eliminierungsschritts sowie auf das Gleichgewicht der abschließenden Brønsted-Säure-Base-Reaktion beurteilt und so dessen Wirkungsweise vollständig erklärt werden. Besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Addition als

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

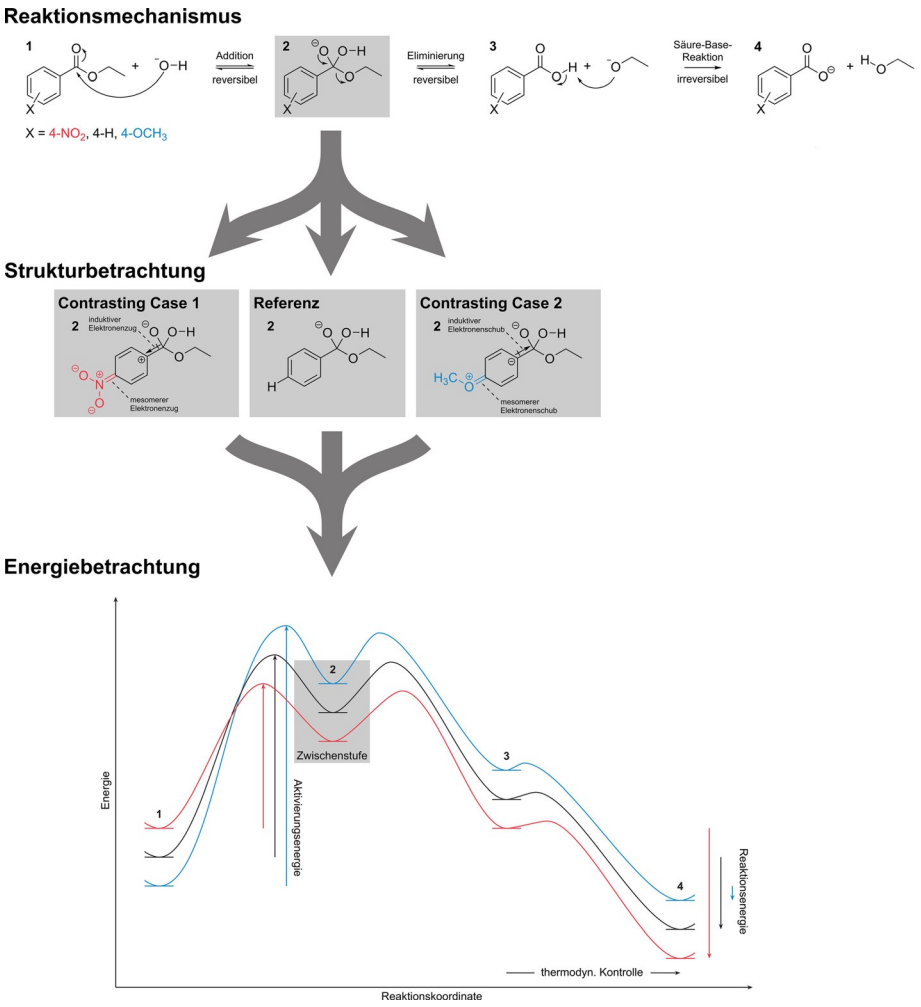


Abb. 4: Das Reaktionssystem und die diesem zugrunde liegenden Konzepte und Repräsentationen

geschwindigkeitsbestimmendem Schritt zu. Über die Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht ein einfacher analytischer Zugang zur Prüfung entwickelter Erklärungen, indem aus experimentellen Messungen Aussagen zur relativen Kinetik direkt getroffen und Annahmen zur Thermodynamik der Reaktionen indirekt abgeleitet werden können. Für direkte Aussagen zur Thermodynamik bedürfte es dagegen einer Bestimmung der pK_s-Werte oder sehr aufwendiger kalorimetrischer Messungen.

3. Detailkonzeption differenzierender Experimentalsysteme

Experimente zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte stehen vereinzelt bereits seit längerem zur Verfügung [32,33,34,35,36] und bauen teilweise ebenfalls auf der alkalischen Hydrolyse substituierter Benzoesäureester auf [32,33,36]. Der Fokus liegt dabei auf der exakten quantitativen Analyse der Reaktion und der Bestimmung der relevanten Parameter. Nachteilig ist, dass diese erst nach Abschluss der Reaktion erfolgt und keine direkte Beobachtung zulässt. Die eingesetzten spektroskopischen [32] bzw. volumetrischen Methoden [33,36] sind mit einem relativ hohen Durchführungs- und Auswertungsaufwand sowie mitunter sehr langen Reaktionszeiten verbunden.

Das von uns entworfene Reaktionssystem erlaubt, aussagekräftige Informationen zur jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit möglichst einfach und bereits während der Reaktion zu gewinnen. Hierzu können zwei unterschiedliche Analysemethoden verwendet werden. Wir haben zu jeder Methode ein entsprechendes Experimentalsystem umgesetzt (Experiment 1 und 2). Experiment 1 liegt die Änderung des elektrischen Leitwerts als messbare Eigenschaft des jeweiligen Reaktionsgemisches zugrunde. Sie wird für alle drei Fälle *nacheinander* über den gesamten Reaktionsverlauf verfolgt und anschließend grafisch ausgewertet. In Experiment 2 wird stattdessen auf die Änderung des pH-Werts des jeweiligen Reaktionsgemisches zurückgegriffen. Sie wird über die Farbänderung eines Säure-Base-Indikators für alle drei Fälle *parallel* verfolgt. Mit beiden Methoden können so differenzierte Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit getroffen werden. Der Auswertungsaufwand beschränkt sich dabei für den Leitwert auf ein Minimum bzw. entfällt beim pH-Wert komplett. Die Reaktionen wurden so eingestellt, dass auch die jeweils langsamste Reaktion des Systems einen Zeitraum von 5 Minuten (Experiment 1) bzw. 15 Minuten (Experiment 2) bis zum Eintreten des Effekts nicht überschreitet.

Den theoretischen Hintergrund zur Leitwertmessung bildet die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Konzentration und Größe der Ladungsträger. Werden, wie in unserem Reaktionssystem, im Verlauf der alkalischen Esterhydrolyse kleine, sehr bewegliche Hydroxid-Ionen quantitativ verbraucht und größere, unbeweglichere Carboxylat-Ionen gebildet, sinkt der Leitwert des Reaktionsgemisches ab [11]. Damit dieser Effekt nicht durch störende Einflüsse überlagert wird, müssen Lösungsmittel und Edukte bestimmten Anforderungen genügen. Als weitgehend inertes, aprotisch-polares Lösungsmittel mit möglichst geringer Eigenleitfähigkeit hat sich Acetonitril für diese Zwecke bewährt. Als in Acetonitril gut löslicher Hydroxid-Lieferant mit möglichst großem und daher entsprechend unbeweglichem sowie zudem hydrophobem Kation eignet sich Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH).

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Der jeweilige Ester und TBAH werden im Verhältnis 10:1 zur Reaktion gebracht, damit der Verbrauch an Hydroxid-Ionen möglichst hoch ist.
Für Experiment 1 kann daher erwartet werden, dass der Leitwert in allen drei Fällen mit dem Verbrauch der Hydroxid-Ionen sinkt und sich asymptotisch einem Grenzwert annähert. Dieser Grenzwert wird durch die Leitfähigkeit der Tetrabutylammonium- und der entstehenden Carboxylat-Ionen bestimmt. Im Vergleich zur Referenzreaktion sollte dies im Falle des 4-Nitrobenzoesäureethylesters wesentlich schneller, im Falle des 4-Methoxybenzoesäureethylesters dagegen wesentlich langsamer geschehen. Zudem ist anzunehmen, dass für beide *para*-substituierten Ester aufgrund der größeren Teilchengröße der gebildeten Carboxylat-Ionen der Grenzwert etwas niedriger liegen sollte als für die unsubstituierte Referenzverbindung.
Die Indikatorfärbung basiert auf der Abnahme des pH-Werts des Reaktionsgemisches, wenn im Verlauf der alkalischen Esterhydrolyse sehr basische Hydroxid-Ionen quantitativ verbraucht und weniger basische Carboxylat-Ionen gebildet werden. Als Lösungsmittel wird wiederum Acetonitril verwendet, das für eine ausreichende Protonierung des Indikators jedoch mit 5 % entmineralisiertem Wasser versetzt wird. Das Reagenz ist wiederum TBAH, dessen Konzentration in diesem Falle auf ein Zehntel herabgesetzt ist, sodass zwischen dem jeweiligen Ester und TBAH ein Verhältnis von 100:1 besteht. Mit Thymolphthalein wird ein Säure-Base-Indikator eingesetzt, dessen früher Umschlagpunkt und eindeutige Farbänderung von blau (pH > 10,5) nach farblos (pH < 8,8) den Reaktionsfortschritt möglichst eindeutig wahrnehmbar machen.
Für Experiment 2 kann daher erwartet werden, dass der pH-Wert in allen drei Fällen mit dem Verbrauch der Hydroxid-Ionen sinkt und sich die durch Thymolphthalein anfangs blau gefärbte Lösung sukzessive entfärbt. Analog zur Leitwertmessung sollte dies im Vergleich zur Referenzreaktion im Falle des 4-Nitrobenzoesäureethylesters wesentlich schneller, im Falle des 4-Methoxybenzoesäureethylesters dagegen wesentlich langsamer geschehen.

4. Experimente

Vorbemerkungen

Die hier vorgestellten Experimente wurden so konzipiert, dass ihr theoretischer Hintergrund durch eine einfache und zugleich robuste Analytik zugänglich ist. Nichtsdestoweniger wurden alle Ergebnisse mittels ^{13}C-NMR- und *In-Situ*-FTIR-spektroskopischer Untersuchungen abgesichert.
Bei der Durchführung der Experimente sind die gesetzlich vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einzuhalten. So sind Schutzbrille, Kittel und Handschuhe zu tragen und alle Arbeiten unter dem Abzug durchzuführen. Nach Abschluss der Experimente können alle Reaktionsgemische neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

Reaktions- und Messapparaturen

Leitwertmessungen: Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs anhand der Leitfähigkeitsänderung verwenden wir eine Reaktions- und Messapparatur mit computergestützter Datenaufzeichnung (Abb. 5), die bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde [37]. Damit wird nacheinander für jede Reaktion die gemessene Stromstärke I kontinuierlich aufgezeichnet und daraus der Leitwert G berechnet. Im aktuellen Fall wird auf das Wasserbad zur Temperaturregulierung verzichtet. Zudem kommt anstelle des mittlerweile nicht mehr erhältlichen *VOLTCRAFT® VC 920* das Modell *VC 850* dessel-

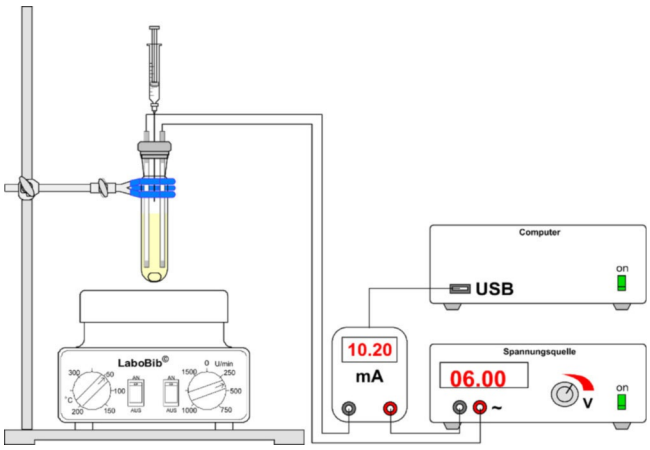


Abb. 5: Skizze des Versuchsaufbaus für Leitwertmessungen

ben Herstellers inkl. mitgelieferter Software zum Einsatz, das ebenfalls über die angegebene Quelle bezogen werden kann. Die optionale Verfolgung der Leitfähigkeitsänderung mittels *Chemophon* – die auch blinden und sehbehinderten Lernenden einen direkten analytischen Zugang zum Experiment bieten würde – ist hier nicht möglich, da die auftretenden Stromstärken außerhalb dessen Sensitivitätsbereichs liegen. Eine vielversprechende Alternative stellen Software-Lösungen dar, die dieser Zielgruppe die taktile [38] und zukünftig sogar multimodale Darstellung [39] von Leitwertdatensätzen eröffnen.
Indikatorfärbungen: Alternativ zur quantitativen Leitwertmessung kann der Reaktionsverlauf auch qualitativ anhand der Farbänderung eines zugegebenen Säure-Base-Indikators verfolgt werden. Hierbei werden abweichend drei Reaktionsgemische parallel beobachtet und bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit miteinander verglichen (Abb. 6).
Dazu werden nebeneinander drei Schliffkappen mit einem Volumen von ca. 5 mL im Wasserbad auf einem Magnetrührer positioniert. Analog zu den Leitwertmessungen werden diese jeweils mit einem Magnetrührstäbchen bestückt und mit einem Teflon-Stopfen verschlossen, der in diesem Fall jedoch keine Elektroden trägt, sondern nur als Fassung für die Kanülen dient. In einem vereinfachten Aufbau können die Schliffkappen auch durch Reagenzgläser und die Teflon-Stopfen durch durchbohrte Gummistopfen ersetzt werden.

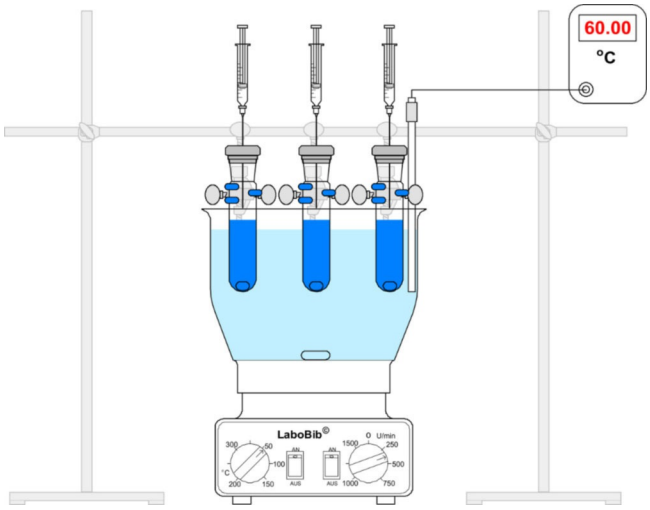


Abb. 6: Skizze des Versuchsaufbaus für Indikatorfärbungen

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Farbänderungen des Reaktionsgemisches können visuell verfolgt oder mit Hilfe eines Lichtdetektors bzw. eines Farberkennungsgeräts [beziehbar über 40] für blinde und sehbehinderte Lernende akustisch wahrnehmbar gemacht werden.

Experiment 1: Reaktion von 4-Nitrobenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH – Leitwertmessungen

Materialien: 3 Schliffkappen (NS14,5, 5 mL), Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 2 mm, 2 Bohrungen á 0,9 mm), 2 Edelstahlelektroden (15 cm, ∅ 2 mm, Polyamid-beschichtet), Magnetrührer, 3 Magnetrührstäbchen (1 cm), 2 Bechergläser (25 mL), Stativmaterial, Analysenwaage, Messkolben mit PVC-Stopfen (25 mL), Glastrichter, 2 Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, ∅ 0,9 mm), Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle, Wechselspannungsquelle (6 V), PC, Schnittstellenkabel, 3 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen

Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Nitrobenzoesäureethylester, 4-Methoxybenzoesäureethylester, Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05)

Vorbereitung: Vor Versuchsbeginn wird eine TBAH-Lösung mit einer Konzentration von $c = 0{,}02\ mol\,L^{-1}$ in Acetonitril angesetzt, die für alle drei Reaktionen verwendet wird. Hierzu werden 399,9 mg TBAH in einem 25-mL-Messkolben vorgelegt, mit Acetonitril aufgefüllt und gut geschüttelt. Da TBAH hygroskopisch ist, empfehlen wir die Lösung zeitnah anzusetzen und zu verbrauchen sowie bei der Einwaage zügig zu arbeiten. Überschüssige Lösung wird nach Abschluss des Versuchs ggf. entsorgt.

Durchführung: Als Reaktions- und Messapparatur wird der Versuchsaufbau für Leitwertmessungen (Abb. 5) verwendet. Für die Reaktion von Benzoesäureethylester mit TBAH werden in einer Schliffkappe 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) vorgelegt. Mit einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,14 mL Benzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) aufgezogen. Die Schliffkappe wird mit der Einheit aus Teflon-Stopfen und Edelstahl-Elektroden verschlossen und die Spritze mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche *nicht* berührt. Anschließend wird der Magnetrührer (400 rpm) sowie die Wechselspannungsquelle (6 V) eingeschaltet und mit der Aufzeichnung der Stromstärke in mA mittels Digital-Multimeter und angeschlossenem PC begonnen. Nach 1 Minute wird der Benzoesäureethylester eingespritzt und die Veränderung der gemessenen Stromstärke über einen Zeitraum von 5 Minuten beobachtet.

Die Reaktionen von 4-Nitrobenzoesäureethylester bzw. 4-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH werden jeweils in gleicher Weise durchgeführt und beobachtet. Anstelle des Benzoesäureethylesters werden 195,2 mg 4-Nitrobenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) bzw. 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) verwendet. Da 4-Nitrobenzoesäureethylester als Feststoff vorliegt, wird die angegebene Menge zuerst in einem geeigneten Gefäß eingewogen, mit 0,1 mL Acetonitril versetzt, kurz geschwenkt und die entstandene Lösung dann mit einer 1-mL-Einwegspritze aufgezogen.

Auswertung: Die vorgelegte TBAH-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen in allen drei Fällen einen Leitwert ca. 1,70 mS auf. Dieser steigt im Verlauf von 1 Minute marginal an, was wir auf die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zurückführen konnten. Bei der Auswertung kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Wird Benzoesäureethylester zugespritzt, fällt der Leitwert über einen Zeitraum von 60 s auf ca. 1,30 mS und sinkt anschließend nur noch geringfügig – die kleinen und damit sehr beweglichen Hydroxid-Ionen werden im Zuge der alkalischen Esterhydrolyse quantitativ verbraucht und unbeweglichere Benzoat-Ionen gebildet (Abb. 7, schwarze Kurve). Wird stattdessen 4-Nitrobenzoesäureethylester verwendet, fällt der Leitwert innerhalb von 3 s auf ca. 1,29 mS – die Reaktion verläuft nach demselben Mechanismus, wird jedoch durch den –M- und –I-Effekt des *para*-ständigen Nitro-Substituenten stark beschleunigt. Dass der Leitwert insgesamt ein niedrigeres Niveau erreicht als in der ersten Reaktion, kann vermutlich auf die im Vergleich zu den Benzoat-Ionen größere Teilchengröße und damit geringere Beweglichkeit der 4-Nitrobenzoat-Ionen zurückgeführt werden (Abb. 7, rote Kurve). Wird 4-Methoxybenzoesäureethylester verwendet, fällt der Leitwert innerhalb von 5 Minuten auf ca. 1,25 mS – auch diese Reaktion verläuft nach demselben Mechanismus, wird jedoch durch den +M-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten stark verlangsamt. Der parallel auftretende –I-Effekt wird dabei deutlich überkompensiert. Dass der Leitwert auch in diesem Fall insgesamt ein niedrigeres Niveau erreicht als in der ersten Reaktion, kann vermutlich ebenfalls mit der Teilchengröße der gebildeten Ionen begründet werden (Abb. 7, blaue Kurve).

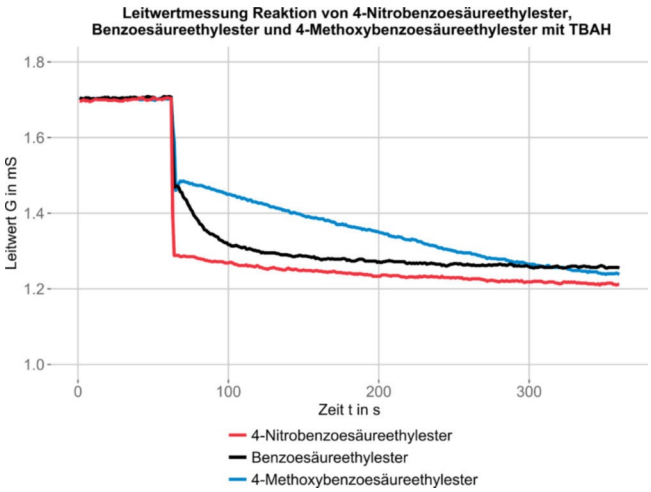


Abb. 7: Ergebnisse der Leitwertmessungen der Reaktion von 4-Nitrobenzoesäureethylester (rot), Benzoesäureethylester (schwarz) und 4-Methoxybenzoesäureethylester (blau) mit TBAH

Experiment 2: Reaktion von 4-Nitrobenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH – Indikatorfärbungen

Materialien: 3 Schliffkappen (NS14,5, 5 mL), 3 Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 0,9 mm), Magnetrührer mit Thermofühler, Magnetrührstäbchen (4 cm), 3 Magnetrührstäbchen (1 cm), Kristallisierschale (∅ 140 mm), 2 Bechergläser (25 mL), Stativmaterial, Analysenwaage, Messkolben mit PVC-Stopfen (25 mL und 5 mL), Glastrichter, 3 Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, ∅ 0,9 mm), Pasteur-Pipette

Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Wasser (entmineralisiert), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Nitrobenzoesäureethylester, 4-Methoxybenzoesäureethylester, Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05), Thymolphthalein

Vorbereitung: Vor Versuchsbeginn wird eine TBAH-Lösung mit einer Konzentration von $c = 0{,}002\ mol\,L^{-1}$ in einem Ge-

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

misch aus Acetonitril (95 %) und Wasser (5 %) angesetzt. Hierzu werden 39,9 mg TBAH in einem 25-mL-Messkolben vorgelegt, mit 1,25 mL entmineralisiertem Wasser versetzt, anschließend mit Acetonitril aufgefüllt und gut geschüttelt. Zusätzlich wird eine Thymolphthalein-Lösung im gleichen Lösungsmittelgemisch hergestellt, indem in einem 5-mL-Messkolben eine Spatelspitze Thymolphthalein in den entsprechenden Mengen Acetonitril und Wasser gelöst wird. Überschüssige Lösungen werden nach Abschluss des Versuchs ggf. entsorgt.

Durchführung: Als Reaktionsapparatur wird der Versuchsaufbau für Indikatorfärbungen (Abb. 6) verwendet. In allen drei Schliffkappen werden jeweils 5 mL TBAH-Lösung ($\hat{=}$ 0,00001 mol) vorgelegt und mit 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung versetzt. In jeweils einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,14 mL Benzoesäureethylester, 195,2 mg 4-Nitrobenzoesäureethylester (analog zu Experiment 1 gelöst in 0,1 mL Acetonitril) sowie 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester ($\hat{=}$ jeweils 0,001 mol) aufgezogen. Die Schliffkappen werden mit Teflon-Stopfen verschlossen und die Spritzen mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des jeweiligen Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche *nicht* berührt. Unter Rühren (400 rpm) werden die vorgelegten Lösungen im Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden zeitgleich alle drei Ester eingespritzt und die Farbigkeit der Reaktionsgemische über einen Zeitraum von 15 Minuten beobachtet.

Auswertung: Die vorgelegten TBAH-Lösungen sind durch die zugegebene Thymolphthalein-Lösung zunächst blau gefärbt. Werden die Ester zugespritzt, entfärben sich die Reaktionsgemische sukzessive – die basischen Hydroxid-Ionen werden im Zuge der alkalischen Esterhydrolyse quantitativ verbraucht, sodass der pH-Wert unter den Umschlagpunkt des Indikators absinkt (Tab. 1, Abb. 8). Im Falle des Benzoesäureethylesters verblasst die Farbe des Reaktionsgemisches über einen Zeitraum von ca. 6 Minuten, bis sie vollständig verschwunden ist. Mit 4-Nitrobenzoesäureethylester tritt die Entfärbung bereits nach ca. 7 s ein – durch den –M- und –I-Effekt des *para*-ständigen Nitro-Substituenten wird die Reaktion stark beschleunigt. Mit 4-Methoxybenzoesäureethylester benötigt das Reaktionsgemisch über 15 Minuten bis zur vollständigen Entfärbung – durch den +M-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten wird die Reaktion stark verlangsamt. Der parallel auftretende –I-Effekt wird dabei deutlich überkompensiert.

Tab. 1: Ergebnisse der Indikatorfärbungen der Reaktion von 4-Nitrobenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH

Reaktand	Entfärbungszeit bei 60 °C
4-Nitrobenzoesäureethylester	ca. 7 s
Benzoesäureethylester	ca. 6 min
4-Methoxybenzoesäureethylester	über 15 min

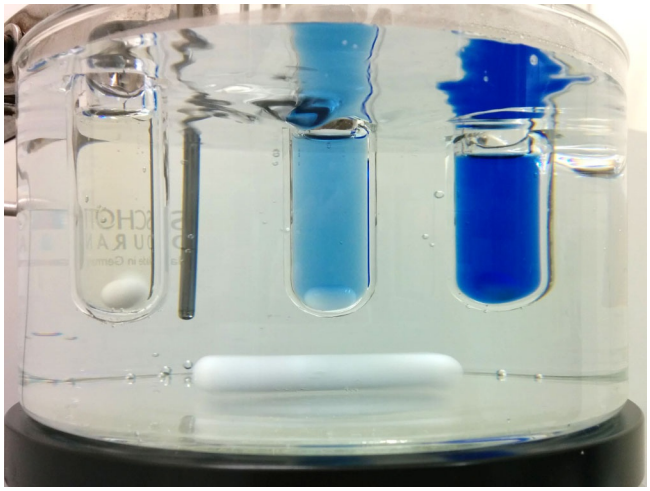


Abb. 8: Entfärbung des Indikators während der Reaktion von 4-Nitrobenzoesäureethylester (links), Benzoesäureethylester (Mitte) und 4-Methoxybenzoesäureethylester (rechts) mit TBAH bei 60 °C nach ca. 3 Minuten

5. Fazit und Ausblick

Mit der vorliegenden Lerngelegenheit ist uns gelungen, die Wirkungsweise insbesondere des mesomeren Effekts auf der Ebene der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen für fachdidaktische Zwecke verfügbar zu machen. Damit wird ein Zugang zu einem in der modernen Synthesechemie ebenso wie in schulischen Curricula kontextübergreifend relevanten Konzept der Organischen Chemie eröffnet.

Das hierzu entworfene Reaktionssystem erlaubt, Erklärungen zum Zusammenhang von Struktur und Reaktivität in einem ungewohnten Kontext nicht nur zu entwickeln, sondern auch versuchsgestützt zu prüfen. Der Erarbeitungsprozess entlang vergleichender Struktur- und Energiebetrachtungen erfordert eine prozessorientierte und konzeptbasierte Herangehensweise, die der epistemischen Praxis der Organischen Chemie entspricht. Das Lernangebot setzt somit dort an, wo Studien aktuell Defizite diagnostizieren und eröffnet eine Möglichkeit, übergeordnete Problemlösungs- und Erklärungsstrategien zu erlernen sowie transferfähiges Konzeptwissen zu elektronischen Substituenteneffekten zu erwerben. Hiervon erwarten wir die Förderung eines strukturell-interaktionistischen Verständnisses von Organischer Chemie. Für angehende Lehrkräfte ist dieser Professionalisierungsschritt von besonderer Relevanz, um auf ihre Rolle als Förderer „chemischen Denkens“ in angemessener Weise vorbereitet zu werden.

Die Evaluation des Lernerfolgs anhand der erreichten Erklärungstiefe bedarf weiterführender Analysen, wofür das flexibel implementierbare Konzept der Lerngelegenheit geeignete Schnittstellen bietet. Zugleich planen wir die zukünftige Erweiterung des Reaktionssystems um zusätzliche Contrasting Cases. In der zweiten Entwicklungsstufe soll dabei der Fokus auf die Betrachtung des induktiven Effekts sowie des Einflusses der Stellung des Substituenten am Phenyl-Ring und sterischer Hinderung gerichtet werden.

Dank

Für ihre Unterstützung bei den spektroskopischen Untersuchungen danken wir Frau Dr. Xiulan Xie und Frau Cornelia Mischke (^{13}C-NMR-Messungen) sowie Herrn Hans-Joachim Emmerich (*In-Situ*-FTIR-Messungen).

Förderhinweis

Das diesem Artikel zugrundeliegende Vorhaben wird im Rahmen der gemeinsamen „Qualitätsoffensive Lehrerbildung“ von Bund und Ländern mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01JA1504 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Literatur

[1] Duis, J. M. (2011). Organic Chemistry Educators' Perspectives on Fundamental Concepts and Misconceptions: An Exploratory Study. J. Chem. Educ. **88**/3, 346–350.

[2] Bretz, S. L., McClary, L. (2015). Students' Understandings of Acid Strength: How Meaningful Is Reliability When Measuring Alternative Conceptions? J. Chem. Educ. **92**/2, 212–219.

[3] McClary, L., Talanquer, V. (2011). Heuristic Reasoning in Chemistry: Making decisions about acid strength. Int. J. Sci. Educ. **33**/10, 1433–1454.

[4] McClary, L., Talanquer, V. (2011). College Chemistry Students' Mental Models of Acids and Acid Strength. J. Res. Sci. Teach. **48**/4, 396–413.

[5] Bhattacharyya, G. (2006). Practitioner development in organic chemistry: how graduate students conceptualize organic acids. Chem. Educ. Res. Pract. **7**/4, 240–247.

[6] Graulich, N., Schween, M. (2018). Concept-Oriented Task Design: Making Purposeful Case Comparisons in Organic Chemistry. J. Chem. Educ., **95**/3, 376–383.

[7] Goodwin, W. M. (2008). Structural formulas and explanation in organic chemistry. Found. Chem. **10**/2, 117–127.

[8] Goodwin, W. M. (2003). Explanation in Organic Chemistry. Ann. N. Y. Acad. Sci. **988**/1, 141–153.

[9] Bransford, J. D., Schwartz, D. L. (1999). Rethinking Transfer: A Simple Proposal With Multiple Implications. Rev. Res. Educ. **24**/1, 61–100.

[10] Novak, J. D. (2002). Meaningful Learning: The Essential Factor for Conceptual Change in Limited or Inappropriate Propositional Hierarchies Leading to Empowerment of Learners. Sci. Educ. **86**/4, 548–571.

[11] Trabert, A., Traud, J., Schween, M. (2016). Von der Reaktion zum Mechanismus – Reaktionswege konzeptbasiert erschließen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. Addition, Eliminierung und Säure-Base-Reaktion. PdN-ChiS **65**/7, 30–36.

[12] Talanquer, V. (2018). Progressions in reasoning about structure–property relationships. Chem. Educ. Res. Pract., Advance Article.

[13] DeFever, R. S., Bruce, H., Bhattacharyya, G. (2015). Mental Rolodexing: Senior Chemistry Majors' Understanding of Chemical and Physical Properties. J. Chem. Educ. **92**/3, 415–426.

[14] Demuth, R., Ralle, B., Parchmann, I. (2005). Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. CHEMKON **12**/2, 55–60.

[15] Schwartz, D. L., Chase, C. C., Oppezzo, M. A., Chin, D. B. (2011). Practicing Versus Inventing With Contrasting Cases: The Effects of Telling First on Learning and Transfer. J. Educ. Psychol. **103**/4, 759–775.

[16] Schwartz, D. L., Martin, T. (2004). Inventing to Prepare for Future Learning: The Hidden Efficiency of Encouraging Original Student Production in Statistics Instruction. Cogn. Instr. **22**/2, 129–184.

[17] Alfieri, L., Nokes-Malach, T. J., Schunn, C. D. (2013). Learning Through Case Comparisons: A Meta-Analytic Review. Educ. Psychol. **48**/2, 87–113.

[18] Roelle, J., Berthold, K. (2016). Effects of comparing contrasting cases and inventing on learning from subsequent instructional explanations. Instr. Sci. **44**/2, 147–176.

[19] Gaddis, B. A., Schoffstall, A. M. (2007). Incorporating Guided-Inquiry Learning into the Organic Chemistry Laboratory. J. Chem. Educ. **84**/5, 848–851.

[20] Shorter, J. (2000). The prehistory of the Hammett equation. Chem. Listy **94**/4, 210–214.

[21] Shorter, J. (1985). Die Hammett-Gleichung – und was daraus in fünfzig Jahren wurde. Chem. unserer Zeit **19**/6, 197–208.

[22] Hammett, L. P. (1937). The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. J. Am. Chem. Soc. **59**/1, 96–103.

[23] Wang, H. (2012). An accurate theoretical study of energy barriers of alkaline hydrolysis of carboxylic esters. Res. Chem. Intermed. **38**/9, 2175–2190.

[24] Stasyuk, O. A., Szatylowicz, H., Krygowski, T. M., Fonseca Guerra, C. (2016). How amino and nitro substituents direct electrophilic aromatic substitution in benzene: an explanation with Kohn–Sham molecular orbital theory and Voronoi deformation density analysis. Phys. Chem. Chem. Phys. **18**/17, 11624–11633.

[25] Zhang, H., Jiang, X., Wu, W., Mo, Y. (2016). Electron conjugation versus π–π repulsion in substituted benzenes: why the carbon–nitrogen bond in nitrobenzene is longer than in aniline. Phys. Chem. Chem. Phys. **18**/17, 11821–11828.

[26] Stasyuk, O. A., Szatylowicz, H., Fonseca Guerra, C., Krygowski, T. M. (2015). Theoretical study of electron-attracting ability of the nitro group: classical and reverse substituent effects. Struct. Chem. **26**/4, 905–913.

[27] Exner, O., Böhm, S. (2006). Inductive effect of uncharged groups: dependence on electronegativity. J. Phys. Org. Chem. **19**/7, 393–401.

[28] Exner, O., Böhm, S. (2004). Scope and limitation of the inductive effect: importance of charged substituents. J. Phys. Org. Chem. **17**/2, 124–130.

[29] Galkin, V. I. (1999). Inductive substituent effects. J. Phys. Org. Chem. **12**/4, 283–288.

[30] Böhm, S., Exner, O. (2004). Interaction of two groups in a molecule through a double bond: concept of the π-inductive effect. Theochem **682**/1, 171–177.

[31] Exner, O. (1999). The inductive effect: theory and quantitative assessment. J. Phys. Org. Chem. **12**/4, 265–274.

[32] Yau, H. M., Haines, R. S., Harper, J. B. (2015). A Robust, "One-Pot" Method for Acquiring Kinetic Data for Hammett Plots Used To Demonstrate Transmission of Substituent Effects in Reactions of Aromatic Ethyl Esters. J. Chem. Educ. **92**/3, 538–542.

[33] Hathaway, B. A., Olesen, B. (1993). Determining Hammett Sigma and Rho Values: Improvements on a Published Student Experiment. J. Chem. Educ. **70**/11, 953–955.

[34] Godemeyer, T. (1985). Induktive und mesomere Effekte an einigen ausgewählten Beispielen der organischen Chemie. PdN-Ch. **34**/1, 27–32.

[35] Hoppe, D. (1983). Experimentelle Behandlung des induktiven und mesomeren Effektes in der reformierten Oberstufe. PdN-Ch. **32**/11, 323–329.

[36] Leisten, J. A. (1961). A Group Experiment on the Hammett Sigma-Rho Relation. J. Chem. Educ. **38**/6, 302–304.

[37] Trabert, A., Eckert, F., Schween, M. (2016). Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen. CHEMKON **23**/4, 163–169.

[38] Watanabe, T., Araki, K., Yamaguchi, T., Minatani, K. (2016). Development of Tactile Graph Generation Web Application Using R Statistics Software Environment. IEICE Trans. Inf. Syst. **E99.D**/8, 2151–2160.

[39] Engel, C., Gollasch, D., Branig, M., Weber, G., (2017). Towards Accessible Charts for Blind and Partially Sighted People. In: Burghardt, M., Wimmer, R., Wolff, C., Womser-Hacker, C. (Hrsg.). Mensch und Computer 2017 – Tagungsband. Gesellschaft für Informatik e. V., Regensburg, 415–418.

[40] https://www.deutscherhilfsmittelvertrieb.de (Zugriff: 07.02.2018).

Eingegangen am 9. Februar 2018
Angenommen am 23. Mai 2018
Online veröffentlicht am 27. August 2018

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

4.3 Publikation 3: »Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Zusätzliche Contrasting Cases für eine differenzierte Betrachtung am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«

Dieser Artikel führt aus, wie eine weitere Differenzierung des übergeordneten Konzepts elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse erfolgen kann. Es werden drei zusätzliche CC-Sets zur Wirkungsweise induktiver sowie zur Stellungsabhängigkeit mesomerer und induktiver Effekte vorgestellt, die in das entwickelte Reaktionssystem integrierbar sind und eine weiterführende Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung entlang fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien ermöglichen.

Eingangs werden die neu entworfenen CC-Sets in das Konzept der Lerngelegenheit eingeordnet und gezeigt, wie auf dieser Grundlage ein CPOE-Zyklus etabliert werden kann. Im Anschluss werden zu jedem CC-Set fachliche Sachzusammenhänge erörtert, über den Reaktionsverlauf auftretende (des-)aktivierende/(de-)stabilisierende Wirkungen der Substituenten einschließlich möglicher Folgen für die Reaktion diskutiert und experimentell erhobene Daten vorgelegt. CC-Set a erschließt die Wirkungsweise induktiver Effekte am Beispiel der Hydrolyse von 4-Brom- und 4-Methylbenzoesäureethylester. Strukturtheoretisch kann eine aktivierende/stabilisierende Wirkung des Brom-Substituenten und eine desaktivierende/destabilisierende Wirkung des Methyl-Substituenten in *para*-Stellung vorhergesagt werden, die durch die im Vergleich zur Referenz schnellere Reaktion des 4-Brom- und langsamere Reaktion des 4-Methylbenzoesäureethylesters experimentell gestützt wird. CC-Set b stellt die Stellungsabhängigkeit mesomerer Effekte am Beispiel der Hydrolyse von 4-Methoxy- und 3-Methoxybenzoesäureethylester in den Mittelpunkt. Der zu erwartende Wegfall der desaktivierenden/destabilisierenden Wirkung des Methoxy-Substituenten in *meta*-Stellung wird durch die im Vergleich zur Referenz ähnlich schnelle Reaktion von 3-Methoxybenzoesäureethylester untermauert. CC-Set c erlaubt am Beispiel der Hydrolyse von 4-Methyl- und 2-Methylbenzoesäureethylester die Diskussion der Stellungsabhängigkeit induktiver Effekte unter Einbezug einer möglichen sterischen Hinderung. Die im Vergleich zur Hydrolyse von 4-Methylbenzoesäureethylester nochmals langsamere Reaktion von 2-Methylbenzoesäureethylester deutet auf eine strukturtheoretisch nicht widerspruchsfrei vorhersagbare erhöhte desaktivierende/destabilisierende Wirkung des Methyl-Substituenten in *ortho*-Stellung hin. In der Zusammenführung strukturtheoretischer Erkenntnisse und experimentell erhobener Daten können die Facetten elektronischer Substituenteneffekte im Detail erklärt werden. Insbesondere im Falle divergenter und nicht abschließend differenzierbarer Effekte bieten die Experimente essentielle Erkenntnisse, die eine plausible Deutung des Einflusses von Strukturmerkmalen auf den Reaktionsverlauf zulassen.

Als Folgeschritt wird die Implementation in Lehr-Lern-Arrangements in Aussicht gestellt, die weiterführend auch eine Evaluation des didaktischen Konzepts erlaubt.

Der Entwurf der Lerngelegenheit wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Michael Schween entwickelt. Die individuelle Leistung umfasst die vollständige Detailkonzeption, Realisierung, Vermessung und NMR- sowie *In-situ*-FTIR-spektroskopische Analyse des Reaktionssystems. Das Manuskript wurde vollständig selbst verfasst.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

A. Trabert, M. Schween, »Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Zusätzliche Contrasting Cases für eine differenzierte Betrachtung am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, *CHEMKON* **2020**, *27*, 22–33, DOI 10.1002/ckon.201800076.

© WILEY-VCH Verlag GmbH. Nachdruck mit Genehmigung.

Inhalte dieser Publikation wurden vorab auf wissenschaftlichen Tagungen vorgestellt:

Poster

A. Trabert, M. Schween, »Exploring Electronic Substituent Effects – a case comparison and inventing approach for meaningful learning«, ESERA 2017 Conference, Dublin, **2017**.

A. Trabert, M. Schween, »Auf Hammetts Spuren – Entwicklung eines substanziellen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, MARA Day, Marburg, **2015**.

A. Trabert, M. Schween, »Auf Hammetts Spuren – Entwicklung eines substanziellen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Dresden, **2015**.

Vorträge

A. Trabert, M. Schween, »Contrasting-Case-Reaktionssysteme – Case-Comparison- und Inventing-Lerngelegenheiten als Grundlage eines strukturierten Zugangs zu fachgerechten Erklärungen in der Organischen Chemie«, GDCP-Jahrestagung, Regensburg, **2017**.

A. Trabert, M. Schween, »Auf Hammetts Spuren – Entwicklung eines substanziellen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse«, MARA Day, Marburg, **2015**.

DOI: 10.1002/ckon.201800076

Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Zusätzliche Contrasting Cases für eine differenzierte Betrachtung am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse

Andreas Trabert und Michael Schween[a]*

Zusammenfassung: Der Einfluss elektronischer Substituenteneffekte auf den Verlauf von Reaktionen ist für Studierende insbesondere dann schwer vorhersagbar, wenn mehrere Effekte einander überlagern und/oder geringfügige strukturelle Variationen zu einem deutlich veränderten Reaktionsverhalten führen. Fachgerechte Erklärungen bieten in diesem Zusammenhang nur detaillierte Analysen vorliegender Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen. Zum Erlernen entsprechender Erklärungsstrategien haben wir bereits eine Lerngelegenheit für Studierende des gymnasialen Lehramts publiziert, die einen innovativen Zugang zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Hydrolyse substituierter Benzoesäureethylester eröffnet. Deren Fokus ist bislang auf die Wirkungsweise mesomerer Effekte gerichtet. Mit diesem Beitrag ergänzen wir das vorliegende Reaktionssystem um drei neue *Contrasting-Case*-Sets (CC-Sets) zur Wirkungsweise induktiver Effekte sowie zur Stellungsabhängigkeit mesomerer und induktiver Effekte. Diese ermöglichen es, weitere Facetten elektronischer Substituenteneffekte entlang eines *Compare-Predict-Observe-Explain*-Zyklus (CPOE) differenziert zu erarbeiten. Die zusätzlichen CC-Sets können nahtlos in das didaktische Konzept der Lerngelegenheit integriert werden und schaffen eine Grundlage für die sukzessive Vertiefung des Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte.

Stichworte: alkalische Esterhydrolyse · elektronische Substituenteneffekte · konzeptbasiertes Problemlösen · Inventing with Contrasting Cases (ICC) · Hochschuldidaktik

How do electronic substituent effects work? – Additional contrasting cases for a differentiated inquiry illustrated by the example of alkaline ester hydrolysis

Abstract: The impact of electronic substituent effects on the course of reactions is difficult to predict for students, especially when various effects interfere and/or slight variations in structure induce considerable changes in reactivity. In this regard, only detailed analyses of structure-reactivity relationships provide adequate explanations. We have published a learning environment for pre-service teachers' education, which allows acquiring appropriate explanation strategies through an innovative approach to the crosscutting concept of electronic substituent effects illustrated by the example of alkaline hydrolysis of substituted ethyl benzoates. The learning environment's focus has been on discussing resonance effects, yet. This publication aims to supplement the existing reaction system with three new sets of *contrasting cases* (CC sets) covering the discussion of inductive effects and how the position of substituents affects resonance and inductive effects. These facilitate a differentiated inquiry of further facets of electronic substituent effects following a *compare-predict-observe-explain* cycle (CPOE). The additional CC sets fit in seamlessly with the existing approach and provide a base for a gradual concept expansion.

Keywords: alkaline ester hydrolysis · electronic substituent effects · concept-based problem-solving · inventing with contrasting cases (ICC) · higher chemical education

1. Einleitung

Die Wirkung elektronischer Substituenteneffekte auf den Verlauf von Reaktionen ist in der synthetischen Organischen Chemie von herausragender Bedeutung. Auf der Ebene der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen üben Substituenten einen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeiten, chemische Gleichgewichte und Selektivitäten aus, der spezifisch für den jeweiligen reaktionsmechanistischen Kontext ist und oftmals aus der Interaktion verschiedener Effekte und struktureller Gegebenheiten resultiert. Um diesen Einfluss für unterschiedlichste Reaktionen fachgerecht vorhersagen und erklären zu können, sind ein Verständnis von Organischer Chemie auf dem Niveau des *strukturellen Interaktionismus*'[1] [1] sowie die Fähigkeit zur Entwicklung mechanistischer Begründungen [2, 3, 4] notwendig, die Aussagen zum Reaktionsverlauf über den Zusammenhang von Struktur und Reaktivität erlauben.

Für angehende Lehrkräfte ist ein solches Verständnis elektronischer Substituenteneffekte unerlässlich, um deren Einfluss

[a] A. Trabert, Dr. M. Schween
Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
Hans-Meerwein-Straße 4
D-35032 Marburg
* E-Mail: schweenm@staff.uni-marburg.de

[1] Struktureller Interaktionismus bezeichnet eine weit entwickelte, fachgerechte Vorstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, im Rahmen derer Eigenschaften von Verbindungen als Konsequenz dynamischer Interaktionen zwischen Strukturmerkmalen angesehen werden [1].

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

jederzeit aufklären zu können. Im schulischen Kontext ist es insbesondere bei der Bestimmung der Reaktivität und Regioselektivität elektrophiler Angriffe auf substituierte Aromaten nach dem S_EAr-Mechanismus relevant: Zeigen Substituenten mehrere, einander entgegenstehende Effekte, aus deren Überlagerung eine mitunter unerwartete, „chamäleonartige" Wirkung [5] resultiert und/oder nimmt die Stellung des Substituenten in Relation zu weiteren funktionellen Gruppen Einfluss auf das Reaktionsverhalten, können verkürzte Kategorisierungen und Heuristiken keine zufriedenstellenden Lösungen mehr liefern. Studien zeigen jedoch, dass Studierende zur Erklärung elektronischer Substituenteneffekt oftmals auf solche defizitären Vorstellungen zurückgreifen [6,7,8] und insbesondere bei vorliegender elektronischer Interaktion mehrerer Strukturmerkmale den daraus resultierenden Reaktionsverlauf nicht mehr fachgerecht vorhersagen konnten [9].

Entsprechend haben wir in Orientierung am *Inventing-with-Contrasting-Cases*-Ansatz (ICC) [10,11] bereits eine Lerngelegenheit für Studierende des gymnasialen Lehramts entwickelt, die einen innovativen Zugang zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte am Modellbeispiel der alkalischen Hydrolyse substituierter Benzoesäureethylester eröffnet [12]. Sie ist auf die Weiterentwicklung bestehender, bislang jedoch unzureichender Vorstellungen zu Substituenteneffekten unter Anwendung und Vernetzung vorhandenen Vorwissens nach dem Prinzip des *Meaningful Learning*[2] [13] ausgerichtet.

Mit der Lerngelegenheit wird ein Erarbeiten der Thematik auf der Ebene der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen ermöglicht und eine Grundlage für die Konstruktion eines kontextunabhängigen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte anhand konzeptgestützter Struktur- und Energiebetrachtungen nach Goodwins Modell [14,15] zur Verfügung gestellt. Das zu diesem Zweck entworfene Reaktionssystem bietet Lernenden die Gelegenheit, Erklärungen zum Zusammenhang von Struktur und Reaktivität entlang eines *Compare-Predict-Observe-Explain*-Zyklus (CPOE) [16] durch den Vergleich von *Contrasting Cases* mit einer unsubstituierten Referenzverbindung schrittweise zu entwickeln und versuchsgestützt zu prüfen. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Experimentalsysteme umgesetzt, die eine Verfolgung des Reaktionsverlaufs anhand von Leitfähigkeits- bzw. pH-Wert-Änderungen ermöglichen.

Das unter [12] beschriebene Reaktionssystem umfasste bislang ein Set aus zwei Contrasting Cases, das den Fokus auf die Wirkungsweise mesomerer Effekte richtet. Mit diesem Beitrag erweitern wir es um drei neue Contrasting-Case-Sets (CC-Sets), die eine weiterführende Differenzierung der Facetten elektronischer Substituenteneffekte ermöglichen sollen. Sie sollen Lernenden Gelegenheit bieten, unter Rückgriff auf bestehendes Wissen vorwiegend aus den Bereichen *Induktion, Konjugation, Hyperkonjugation* und *sterischer Hinderung* die Wirkungsweise induktiver Effekte sowie den Einfluss der Stellung des Substituenten auf mesomere und induktive Effekte prozessorientiert und konzeptbasiert zu erarbeiten. Auf diese Weise soll das übergeordnete Konzept der elektronischen Substituenteneffekte sukzessive vertieft und die fachgerechte Erklärung auch komplexerer Fälle gefördert werden. Die neu entwickelten CC-Sets sollen nahtlos in das didaktische Konzept der Lerngelegenheit einschließlich der zugehörigen Experimentalsysteme integriert werden können und untereinander sowie mit dem bestehenden CC-Set frei kombinierbar sein. Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben im Detail die Konzeption und Umsetzung der CC-Sets und erläutern die zugehörigen fachwissenschaftlichen Sachzusammenhänge. Sie bieten den Ausgangspunkt zur Gestaltung konkreter Lernumgebungen und -materialien für die universitäre Lehre, die jedoch lerngruppenspezifisch erfolgen sollte und daher in diesem Beitrag nicht weiter ausgeführt wird.

2. Detailkonzeption neuer Contrasting-Case-Sets

Die bestehende Lerngelegenheit zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte nutzt die alkalische Hydrolyse verschieden substituierter Benzoesäureethylester als Modellreaktion (Abb. 1) [12]. Sie erlaubt, den Einfluss von Substituenten als Strukturmerkmal auf die Geschwindigkeit einer Reaktion zu ermitteln, die immer dem gleichen Reaktionspfad folgt. Als Referenzreaktion dient die alkalische Hydrolyse von Benzoesäureethylester. Durch einfache Variation des Substituenten am Phenyl-Ring kann so unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen dessen Wirkung auf Kinetik und Thermodynamik der Reaktion im Sinne einer Variablenkontrollstrategie (VKS) [17] erschlossen werden. Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Einfluss des Substituenten auf die Addition des Nucleophils als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt und die thermodynamische Stabilität der in diesem Schritt gebildeten tetraedrischen Zwischenstufe zu. Damit steht ein variables Reaktionssystem zum Vergleich elektronischer Substituenteneffekte zur Verfügung. Zwei zugehörige Experimentalsysteme auf der Grundlage von Leitwertmessungen (Experiment 1) bzw. Indikatorfärbungen (Experiment 2) bieten einen einfachen analytischen Zugang zu aussagekräftigen Informationen über die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit. Das vorliegende CC-Set erschließt die Wirkungsweise mesomerer Effekte durch den Vergleich von 4-Nitro- und 4-Methoxybenzoesäureethylester mit der Referenzverbindung. Die zugleich auftre-

[2] Meaningful Learning beschreibt ein sinnstiftendes Lernen, im Zuge dessen Lernende neues Wissen durch die Anwendung und Vernetzung bestehenden Wissens erschließen. Das neu erlangte Wissen wird in die bestehende Wissensstruktur integriert und steht fortan für die weitere Wissenskonstruktion zur Verfügung. Auf diese Weise können neue Vorstellungen konstruiert oder bestehende, defizitäre Vorstellungen revidiert werden [13].

Andreas Trabert studierte an der Philipps-Universität Marburg Chemie und Geographie für das Lehramt an Gymnasien und legte 2012 die Erste Staatsprüfung ab. Seit 2013 arbeitet er als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der AG Fachdidaktik der Organischen Chemie von Dr. Michael Schween. Dort beschäftigt er sich seit 2014 mit einem Promotionsvorhaben zur Entwicklung experimentgestützter Interventionen für die Förderung prozessorientierten und konzeptbasierten Problemlösens bei angehenden Lehrkräften.

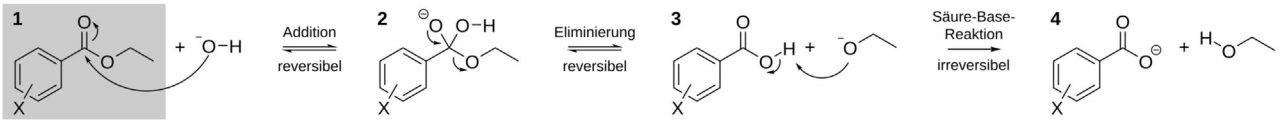
Michael Schween ist Akademischer Direktor am Fachbereich Chemie der Universität Marburg. Nach der Promotion an der Universität Marburg in Organischer Chemie 1989 war er NMR-Laborleiter der Hüls AG in Marl. 1990 kehrte er an die Uni Marburg zurück, war 2005 Mitbegründer des Chemikum Marburg und von 2006 bis 2010 Vizepräsident/Lehre. Seit etwa 2012 entwickelt er mit seiner Arbeitsgruppe neue Experimente zum prozessbezogenen, konzeptbasierten Denken in der Organischen Chemie sowie neue 3D-Prozessmodelle für inklusiven Chemieunterricht mit dem Förderschwerpunkt Sehen.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tenden induktiven Effekte unterliegen in diesem Falle den mesomeren Effekten deutlich und wurden daher bislang nur nachrangig diskutiert [12]. Ebenso lässt dieser Vergleich keine Schlüsse zu, welche Konsequenzen eine veränderte Stellung des Substituenten zum reaktiven Zentrum auf die Wirkungsweise mesomerer und induktiver Effekte hat.

Der Einfluss induktiver Effekte auf die Reaktion tritt jedoch in den Vordergrund, sobald diese nicht oder nur nachrangig durch mesomere Effekte überlagert werden. Zudem muss erwartet werden, dass die aus einer veränderten Stellung des Substituenten resultierende Ladungsverteilung unterschiedliche Konsequenzen für die Wirkungsweise mesomerer und induktiver Effekte hat. Drei neue CC-Sets sollen mittels geeigneter strukturanaloger Reaktanden Gelegenheit bieten, diese Auswirkungen jeweils im Vergleich mit der Referenzverbindung möglichst trennscharf zu erschließen. **CC-Set a** richtet daher am Beispiel von 4-Brom- und 4-Methylbenzoesäureethylester den Fokus auf die Betrachtung induktiver Effekte. **CC-Set b** erschließt stattdessen die Stellungsabhängigkeit mesomerer Effekte anhand von 4-Methoxy- und 3-Methoxybenzoesäureethylester, **CC-Set c** die Stellungsabhängigkeit induktiver Effekte anhand von 4-Methyl- und 2-Methylbenzoesäureethylester. Mit der Integration dieser zusätzlichen CC-Sets deckt die Lerngelegenheit somit die wichtigsten Variationen elektronischer Substituenteneffekte einschließlich zugehöriger Konzepte ab (Abb. 1) und erlaubt deren differenzierte Erarbeitung entlang eines CPOE-Zyklus.

Reaktionsmechanismus



CC-Set: X = 4-NO_2, 4-H, 4-OCH_3
CC-Set a: X = 4-Br, 4-H, 4-CH_3
CC-Set b: X = 4-OCH_3, 4-H, 3-OCH_3
CC-Set c: X = 4-CH_3, 4-H, 2-CH_3

Contrasting-Case-Sets

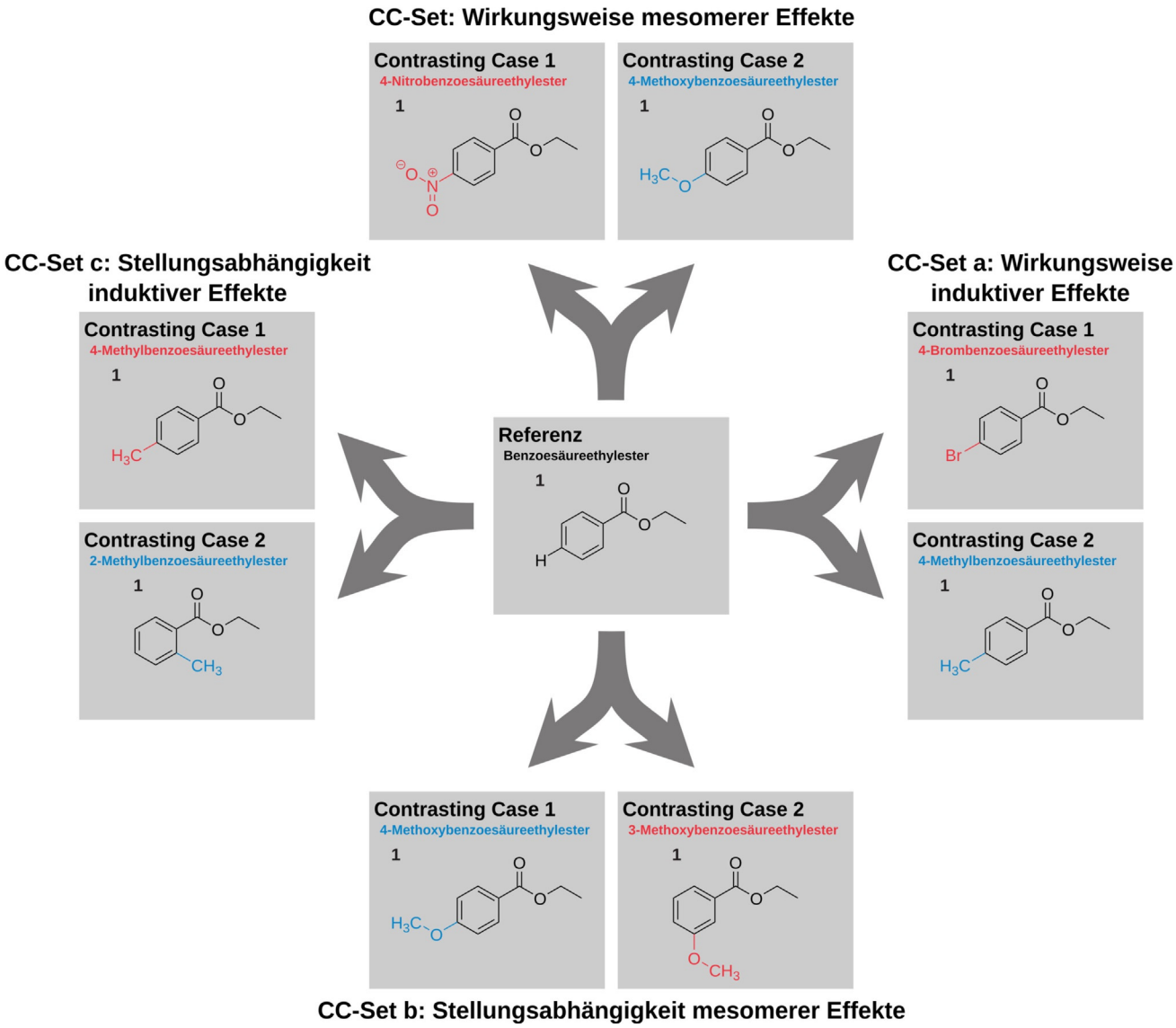


Abb. 1: Das Reaktionssystem mit den neu konzipierten Contrasting-Case-Sets a, b und c sowie dem bestehenden Contrasting-Case-Set

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

2.1 CC-Set a: Wirkungsweise induktiver Effekte

Das CC-Set zur Wirkungsweise induktiver Effekte bietet am Beispiel von 4-Brom- und 4-Methylbenzoesäureethylester die Möglichkeit zur detaillierten Diskussion induktiver Effekte. Die Substituenten wurden so gewählt, dass überlagernde mesomere Effekte gegenüber induktiven Effekten in den Hintergrund treten (4-Brombenzoesäureethylester) oder völlig fehlen (4-Methylbenzoesäureethylester). Der Brom-Substituent stellt ein klassisches Beispiel für eine Induktion durch einen deutlich elektronegativen Substituenten dar. Der induktive Effekt des Methyl-Substituenten kann hingegen nicht anhand dessen Elektronegativität, sondern nur durch die auftretende Hyperkonjugation erklärt werden. Somit deckt dieses Fallbeispiel eine weitere Facette induktiver Effekte auf und eröffnet zugleich einen Zugang zur Hyperkonjugation als übergeordnetem Konzept der Organischen Chemie [18].

Im Falle von 4-Brombenzoesäureethylester zeigt der *para*-ständige Brom-Substituent eine elektronenziehende Wirkung (*–I-Effekt*) auf die benachbarten Molekülbereiche, die zu einer verringerten Ladungsdichte am reaktiven Zentrum führt. Dieser Effekt kann *qualitativ* durch die Eigenschaften des Heteroatoms (u. a. dessen Elektronegativität) [19,20] und der daraus resultierenden Ladungsverschiebung in Richtung der elektronegativen Gruppe beschrieben werden [21]. Eine *quantitative* Rückführung auf physikalisch definierte Konzepte erscheint komplexer [22,23], im vorliegenden Kontext jedoch erlässlich. Die Wirkung nimmt über die Distanz zwischen Substituent und reaktivem Zentrum ab [19]. Die Wirkungsweise des induktiven Effekts wird durch zwei unterschiedliche Theorien beschrieben [24]: Die *Through-Bonds*-Theorie erklärt die Transmission des Effekts über die Polarisierung der σ-Bindungen (*σ-induktiver Effekt*) [24,25] und nachrangig der π-Bindungen (*π-induktiver Effekt*) [26] zwischen Substituent und reaktivem Zentrum. Die *Through-Space*-Theorie legt der Transmission dagegen elektrostatische Wechselwirkungen durch den Raum zugrunde (*Feldeffekt*) [27]. Die Gültigkeit beider Theorien war mangels Validierungsmöglichkeiten anhand experimenteller Fakten [28] lange Zeit Gegenstand des wissenschaftlichen Diskurses [24,25,29,30,31]. Heute wird der induktive Effekt als eine Kombination beider Komponenten angesehen, die rechnerisch quantifiziert werden können und mitunter als eigenständige Effekte angeführt werden [32,33,34,35]. Wir verwenden die Bezeichnung „induktiver Effekt“ als übergeordneten Begriff für beide Komponenten und haben zu dessen Darstellung entsprechend eine vereinfachte Repräsentation gewählt (Abb. 2).

Neben dem –I-Effekt übt der Brom-Substituent einen mesomeren Elektronenschub (*+M-Effekt*) aus, der analog zum +M-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten wirkt und in gleicher Weise hergeleitet werden kann (siehe [12] sowie **CC-Set b**). Dieser +M-Effekt erhöht im vorliegenden Falle zwar die Ladungsdichte am reaktiven Zentrum, wird jedoch vom starken –I-Effekt des Substituenten überlagert und ist daher von nachrangiger Bedeutung.[3]

[3] Der +M-Effekt tritt besonders in mechanistischen Kontexten zutage, in denen in reaktiven Zwischenstufen Elektronenmangelzentren entstehen, die durch diesen Effekt stabilisiert werden. Im Vergleich zur von uns gewählten Modellreaktion wird deutlich, wie in unterschiedlichen Reaktionen verschiedene Effekte eines Substituenten in den Vordergrund treten können [36]: Während der +M-Effekt von Brom-Substituenten für die alkalische Esterhydrolyse von nachrangiger Bedeutung ist, kommt ihm bei S_EAr-Reaktionen an monosubstituierten Benzolen hingegen eine entscheidende Rolle zu, indem er den Schlüssel zur Erklärung deren „chamäleonartiger“ Wirkung auf die Reaktivität und Regioselektivität der Reaktion bietet [5].

–I-Effekt des *para*-ständigen Brom-Substituenten:

2

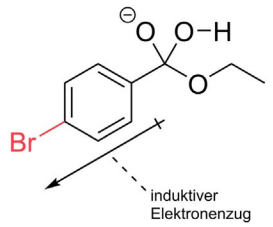


Abb. 2: –I-Effekt des *para*-ständigen Brom-Substituenten in der tetraedrischen Zwischenstufe

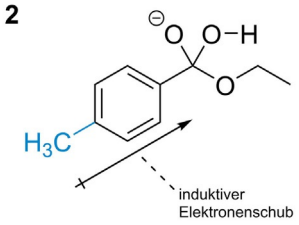
Aus der Betrachtung des Einflusses des Substituenten auf die relativen thermodynamischen Stabilitäten der Zwischenstufen können ansatzweise auch die relativen Aktivierungsenergien der Einzelschritte prognostiziert werden: Im Vergleich zum unsubstituierten Bezoesäureethylester wird der 4-Brombenzoesäureethylester durch die geringere Ladungsdichte und die entsprechend höhere Elektrophilie des reaktiven Zentrums im Grundzustand aktiviert. Die tetraedrische Zwischenstufe wird thermodynamisch stabilisiert und über einen energetisch niedrigeren Übergangszustand schneller gebildet. Die Acidität der im nachfolgenden Schritt entstehenden Carbonsäure wird erhöht. Das in der abschließenden Brønsted-Säure-Base-Reaktion entstehende Carboxylat-Ion wird ebenfalls thermodynamisch stabilisiert und somit gegenüber dem Alkoholat-Ion bevorzugt gebildet. Für die versuchsgestützte Untersuchung der Reaktion kann daher erwartet werden, dass die Hydrolyse von 4-Brombenzoesäureethylester schneller erfolgt als die der unsubstituierten Referenzverbindung.

Im Falle von 4-Methylbenzoesäureethylester könnte aufgrund der im Vergleich zu Wasserstoff etwas höheren Elektronegativität des Kohlenstoff-Atoms [36,37] für den Methyl-Substituenten ebenfalls eine – wenn auch geringer ausgeprägte – elektronenziehende Wirkung (–I-Effekt) erwartet werden [28]. Zugleich tritt bei der an den Phenyl-Ring gebundenen Methyl-Gruppe jedoch eine Wechselwirkung zwischen dem σ-Orbital einer C–H-Bindung des Substituenten und den π-Orbitalen des Phenyl-Rings auf (Abb. 3, unten), die zu einer Verlagerung von Elektronendichte innerhalb des delokalisierten π-Elektronen-Systems [36,38] in Richtung des reaktiven Zentrums führt und den dominierenden Effekt darstellt [39]. Eine solche Wechselwirkung zwischen vollbesetzten σ-Orbitalen und nicht vollbesetzten Orbitalen benachbarter sp^2 -hybridisierter Zentren wird als *Hyperkonjugation* bezeichnet [40]. Sie bietet die Erklärung für die elektronenschiebende Wirkung von Alkyl-Substituenten an ungesättigten Kohlenstoff-Zentren, die ebenso wie der Effekt elektropositiverer elektronenschiebender Substituenten als *+I-Effekt* bezeichnet wird [41]. Aufgrund der Wirkungsweise dieses Effekts wird diese Klassifizierung mitunter kritisiert und alternativ eine Einordnung als +M-Effekt vorgeschlagen [39]. Wir behalten die in der Lehre gebräuchlichere Bezeichnung als +I-Effekt bei, verweisen jedoch darauf, dass in diesem Zusammenhang eine vereinfachte Repräsentation (Abb. 3, oben) nicht ausreicht, sondern die detaillierte Diskussion der vorliegenden Orbitalwechselwirkungen (Abb. 3, unten) für das Verständnis dieses Effekts unerlässlich ist.

Bei Betrachtung des Einflusses des Methyl-Substituenten auf die relativen thermodynamischen Stabilitäten der Zwischenstufen sowie der Aktivierungsenergien kann daher ein gegenteiliger Effekt vorhergesagt werden: Im Vergleich zum unsubstituierten Benzoesäureethylester wird der 4-Methylbenzoesäureethylester im Grundzustand desaktiviert. Die tetraedrische Zwischenstufe wird thermodynamisch destabilisiert und

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

+I-Effekt des *para*-ständigen Methyl-Substituenten:



Hyperkonjugation durch den *para*-ständigen Methyl-Substituenten:

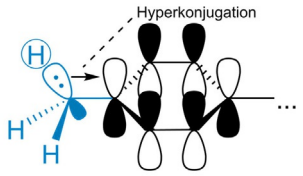


Abb. 3: +I-Effekt des *para*-ständigen Methyl-Substituenten in der tetraedrischen Zwischenstufe und diesem zugrunde liegende Orbitalwechselwirkungen, dargestellt am Beispiel eines LUMOs des delokalisierten π-Elektronen-Systems

über einen energetisch höheren Übergangszustand langsamer gebildet. Ebenso wird die Acidität der Carbonsäure herabgesetzt und das entstehende Carboxylat-Ion thermodynamisch destabilisiert und somit im Gleichgewicht weniger bevorzugt gebildet. Die Hydrolyse von 4-Methylbenzoesäureethylester sollte daher langsamer erfolgen als die von Benzoesäureethylester.

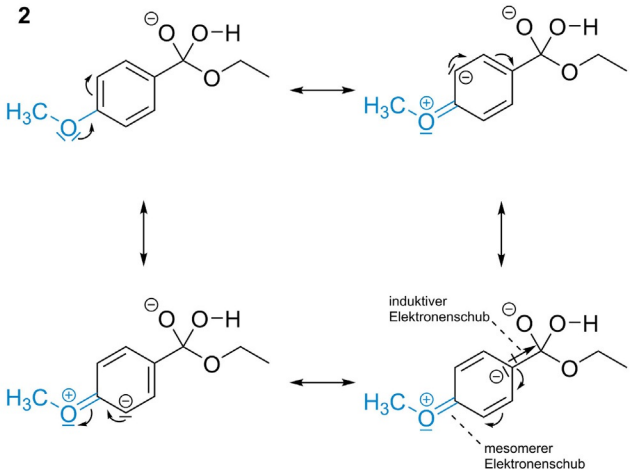
2.2 CC-Set b: Stellungsabhängigkeit mesomerer Effekte

Das CC-Set zur Stellungsabhängigkeit mesomerer Effekte knüpft an das bestehende CC-Set zur Wirkungsweise mesomerer Effekte [12] an und ermöglicht deren weiterführende Betrachtung am Beispiel von 4-Methoxy- und 3-Methoxybenzoesäureethylester. Anstelle des Substituenten wird in diesem Fallvergleich dessen Stellung relativ zum reaktiven Zentrum variiert. Der Fokus wird so auf die energetischen Konsequenzen einer stellungsbedingt veränderten Ladungsverteilung gerichtet und mit deren Diskussion die Mesomerie als weiteres übergeordnetes Konzept der Organischen Chemie [18] vertiefend behandelt.

Der *para*-ständige Methoxy-Substituent des 4-Methoxybenzoesäureethylesters übt einen mesomeren Elektronenschub (+M-Effekt) aus (Abb. 4, oben), der über einen weiteren induktiven Elektronenschub (+I-Effekt) indirekt zu einer erhöhten Ladungsdichte am reaktiven Zentrum führt (Abb. 4, oben, Grenzformel unten rechts). Diesem steht ein induktiver Elektronenzug (−I-Effekt) in Richtung des Substituenten entgegen (Abb. 4, unten), der jedoch von nachrangiger Bedeutung ist. Daraus resultiert insgesamt eine destabilisierende Wirkung des Substituenten auf die im Reaktionsverlauf auftretenden Entitäten und folglich eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die anhand von Struktur- und Energiebetrachtungen sowie experimentellen Ergebnissen an anderer Stelle bereits im Detail beschrieben wurde [12].

Im Falle von 3-Methoxybenzoesäureethylester führt die veränderte Stellung des Substituenten zu einer abweichenden Wirkung: In *meta*-Stellung sind aufgrund des mesomeren Elektronenschubs in das delokalisierte π-Elektronen-System und der daraus resultierenden Ladungsverteilung (Abb. 5, oben) vorwiegend die beiden Kohlenstoff-Atome des Phenyl-Rings partiell negativ geladen, die sich in β-Stellung zum reaktiven Zentrum befinden (Abb. 5, oben, Grenzformeln unten links und rechts).[4]

+M-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten:



–I-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten:

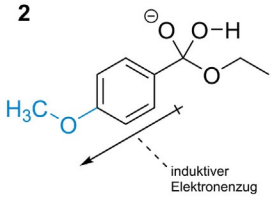


Abb. 4: +M-Effekt und −I-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten in der tetraedrischen Zwischenstufe

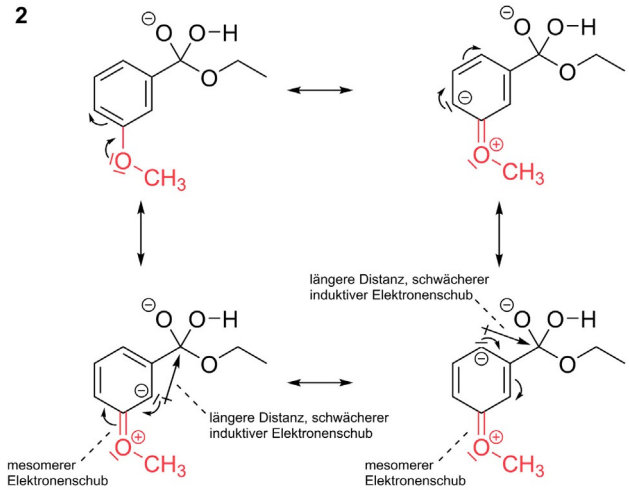
Durch die im Vergleich längere Distanz zwischen diesen beiden Kohlenstoff-Atomen und dem reaktiven Zentrum ist ein induktiver Elektronenschub von diesen Ladungsschwerpunkten in Richtung des reaktiven Zentrums entsprechend gering. Die für die *para*-Stellung beschriebene „Weiterleitung" des +M-Effekts über einen +I-Effekt und damit verbundene Erhöhung der Ladungsdichte am reaktiven Zentrum geht in der *meta*-Stellung weitgehend verloren. Neben dem +M-Effekt zeigt der Methoxy-Substituent auch in diesem Fall einen −I-Effekt, der in der Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms begründet liegt und zu einer verringerten Ladungsdichte am reaktiven Zentrum führt. Durch die in der *meta*-Stellung kürzere Distanz zwischen Substituent und reaktivem Zentrum ist dieser Effekt im Vergleich zur *para*-Stellung etwas stärker ausgeprägt (Abb. 5, unten), jedoch insgesamt weiterhin als gering einzuschätzen.

Daher kann erwartet werden, dass der *meta*-ständige Methoxy-Substituent lediglich einen sehr geringen Einfluss auf die Entitäten der Reaktionsschritte nimmt und damit die Hydrolyse von 3-Methoxybenzoesäureethylester energetisch der Hydrolyse von Benzoesäureethylester ähnelt. Entsprechend sollte auch die Hydrolyse beider Verbindungen im Experiment ähnlich schnell erfolgen. Ein deutlicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit sollte jedoch beim unmittelba-

[4] Der Einfluss der Stellung von Substituenten auf die Ladungsverteilung in aromatischen Systemen ist für substituierte Benzole anhand elektrostatischer Potentiale quantenmechanisch beschrieben worden [42]. Diese Erkenntnisse stützen die für die Methoxy-Gruppe anhand der Grenzformeln in *para*- und *meta*-Stellung anzunehmende Ladungsverteilung.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

+M-Effekt des *meta*-ständigen Methoxy-Substituenten:



–I-Effekt des *meta*-ständigen Methoxy-Substituenten:

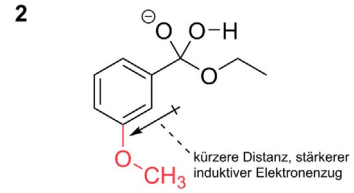


Abb. 5: +M-Effekt und –I-Effekt des *meta*-ständigen Methoxy-Substituenten in der tetraedrischen Zwischenstufe

ren Vergleich von 4-Methoxy- und 3-Methoxybenzoesäureethylester feststellbar sein.

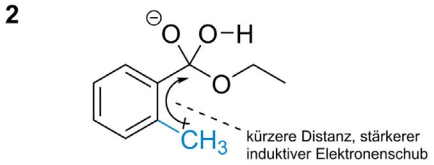
2.3 CC-Set c: Stellungsabhängigkeit induktiver Effekte

Das CC-Set zur Stellungsabhängigkeit induktiver Effekte erlaubt, die Folgen einer veränderten Stellung auch für diesen Effekt im Detail zu untersuchen. Mit 4-Methyl- und 2-Methylbenzoesäureethylester wurden zwei Fallbeispiele ausgewählt, die eine möglichst deutliche Variation der Distanz des Substituenten zum reaktiven Zentrum abbilden und keine überlagernden mesomeren Effekte aufweisen. Zur Diskussion der energetischen Konsequenzen muss berücksichtigt werden, dass bei 2-Methylbenzoesäureethylester neben einer stellungsbedingt veränderten Ladungsverteilung auch eine sterische Hinderung durch den *ortho*-ständigen Methyl-Substituenten auftritt. Auf diese Weise bietet dieses CC-Set Anknüpfungspunkte an ein weiteres fundamentales Konzept der Organischen Chemie [18], zu dessen Erarbeitung wir eine eigenständige Lerngelegenheit entwickelt haben [43].

Der *para*-ständige Methyl-Substituent des 4-Methylbenzoesäureethylesters bedingt – wie zu **CC-Set a** beschrieben – durch den +I-Effekt eine destabilisierende Wirkung auf die im Reaktionsverlauf auftretenden Entitäten. Somit ist auch tendenziell eine höhere Aktivierungsenergie bzw. eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, zu erwarten. Die veränderte Stellung des Substituenten relativ zum reaktiven Zentrum führt auch beim induktiven Effekt zu einer abweichenden Wirkung: Durch die Distanzabhängigkeit des Effekts steigt dessen Einfluss auf benachbarte Molekülbereiche, je näher der Substituent diesen gelegen ist. Im Falle des *ortho*-ständigen Methyl-Substituenten des 2-Methylbenzoesäureethylesters ist der Einfluss des +I-Effekts auf das reaktive Zentrum im Vergleich zur *para*-Stellung stärker, sodass dieses eine höhere Ladungsdichte aufweist (Abb. 6, oben).[5]

Die räumliche Nähe des Substituenten zum reaktiven Zentrum führt zugleich zu einer sterischen Hinderung der Addition des Nucleophils im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sowie zu einer erhöhten sterischen Spannung der entstehenden tetraedrischen Zwischenstufe [44] aufgrund abstoßender Elektronenpaar-Wechselwirkungen (Abb. 6, unten), da sich die an das sp^3-hybridisierte Reaktionszentrum gebundenen Gruppen (–O⁻, –OH und –OEt) im Mittel dichter am Methyl-Substituenten befinden. In diesem Zusammenhang ist davon auszugehen, dass der *ortho*-ständige Methyl-Substituent jedoch auch die coplanare Ausrichtung von Phenyl-Ring und Ethoxycarbonyl-Gruppe stört und die tatsächliche Konformation von der in Abb. 6 gezeigten vereinfachten Darstellung abweicht. Auf diese Weise wird die Wechselwirkung zwischen Substituent und reaktivem Zentrum geschwächt. Die kompetitive Wirkung der einzelnen Effekte erschwert in diesem Fall die Gesamtbetrachtung.

+I-Effekt des *ortho*-ständigen Methyl-Substituenten:



Sterische Hinderung durch den *ortho*-ständigen Methyl-Substituenten:

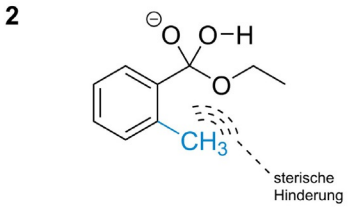


Abb. 6: +I-Effekt des *ortho*-ständigen Methyl-Substituenten und sterische Hinderung in der tetraedrischen Zwischenstufe

Unter Abwägung all dieser Einflüsse kann für den Methyl-Substituenten in der *ortho*-Stellung eine destabilisierende Wirkung auf die im Reaktionsverlauf auftretenden Entitäten angenommen werden, die im Vergleich zur *para*-Stellung stärker ausgeprägt ist. Diese liegt in einem intensiver wirkenden +I-Effekt begründet. Durch sterische Hinderung wird die tetraedrische Zwischenstufe zusätzlich thermodynamisch destabilisiert. Somit ist auch tendenziell eine höhere Aktivierungsenergie bzw. eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit für deren Bildung zu erwarten. Der Einfluss einer veränderten Konformation auf den Reaktionsverlauf kann hingegen kaum bemessen werden. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheit kann daraus gefolgert werden, dass die Hydrolyse von 2-Methylbenzoesäureethylester nochmals langsamer als die ohnehin schon verlangsamte Hydrolyse von 4-Methylbenzoesäureethylester erfolgt.

[5] Die für die Methyl-Gruppe in *para*- und *ortho*-Stellung anzunehmende Ladungsverteilung wird ebenfalls durch Erkenntnisse zu elektrostatischen Potentialen in aromatischen Systemen substituierter Benzole [42] gestützt.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

3. Experimente

Vorbemerkungen

Die hier vorgestellten Experimente wurden so konzipiert, dass ihr theoretischer Hintergrund durch eine einfache und zugleich robuste Analytik zugänglich ist. Nichtsdestoweniger wurden alle Ergebnisse mittels ^{13}C-NMR-spektroskopischer Untersuchungen abgesichert.
Bei der Durchführung der Experimente sind die gesetzlich vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einzuhalten. So sind Schutzbrille, Kittel und Handschuhe zu tragen und alle Arbeiten unter dem Abzug durchzuführen. Nach Abschluss der Experimente können alle Reaktionsgemische neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

Reaktions- und Messapparaturen

Die bestehende Lerngelegenheit zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte stellt für beide Experimentalsysteme geeignete Reaktions- und Messapparaturen zur Verfügung [12], die mit den zusätzlichen **CC-Sets a**, **b** und **c** in gleicher Weise verwendet werden können.
Leitwertmessungen: Für Experiment 1 bietet ein Versuchsaufbau zur computergestützten Leitwertmessung die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf für alle Reaktionsgemische eines CC-Sets *nacheinander* über die Änderung der Leitfähigkeit der Reaktionsgemische zu verfolgen und anschließend zu vergleichen (Abb. 7).

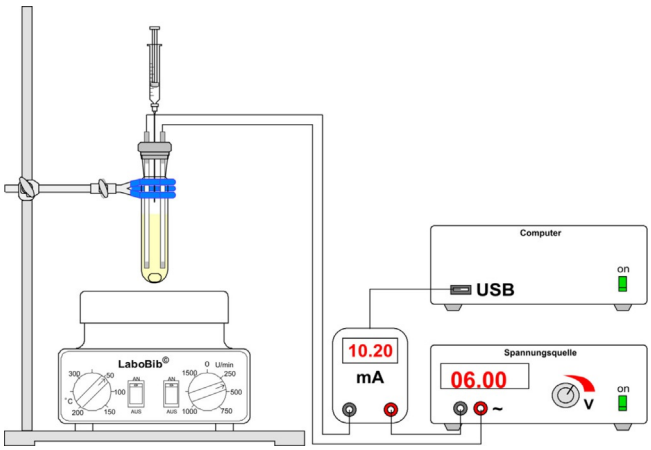


Abb. 7: Skizze des Versuchsaufbaus für Leitwertmessungen

Indikatorfärbungen: Für Experiment 2 ermöglicht ein vereinfachter Versuchsaufbau die *parallele* Verfolgung des Reaktionsverlaufs aller Reaktionsgemische eines CC-Sets anhand der Farbänderung eines zugegebenen Säure-Base-Indikators (Abb. 8).

Experiment 1: Reaktion substituierter Benzoesäureethylester mit TBAH – Leitwertmessungen

Experiment 1 erlaubt, über die Änderung des elektrischen Leitwerts als messbare Eigenschaft des jeweiligen Reaktionsgemisches Rückschlüsse auf dessen Reaktionsgeschwindigkeit zu ziehen. Die Ester werden hierzu mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) in einem Verhältnis von 10 : 1 in Acetonitril zur Reaktion gebracht und über einen Zeitraum von **5 Minuten** beobachtet. Werden im Zuge der alkalischen Hydrolyse des jeweiligen Esters kleine und damit sehr bewegliche Hydroxid-Ionen quantitativ verbraucht und größere, unbeweglichere Carboxylat-Ionen gebildet, sinkt der Leitwert ab und

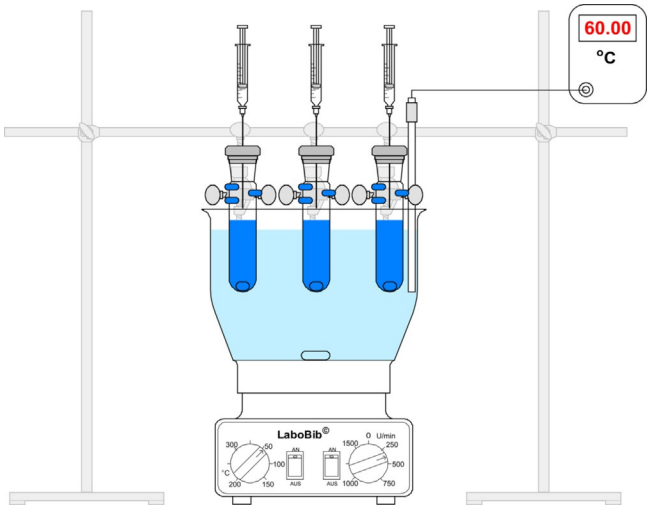


Abb. 8: Skizze des Versuchsaufbaus für Indikatorfärbungen

nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der durch die Leitfähigkeit der Tetrabutylammonium- und Carboxylat-Ionen bestimmt wird. Anhand der Dauer dieses Vorgangs kann die Reaktionsgeschwindigkeit beurteilt werden. Es kann erwartet werden, dass aktivierende/stabilisierende Substituenten eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und somit ein schnelleres Absinken des Leitwerts bewirken, wohingegen desaktivierende/destabilisierende Substituenten einen gegenteiligen Effekt zeigen. Relativ große Substituenten sollten aufgrund der größeren Teilchengröße der gebildeten Carboxylat-Ionen zudem zu einem niedrigeren erreichten Leitwert führen.
Die Experimente 1a, 1b und 1c umfassen jeweils ein CC-Set. Werden alle Experimente durchgeführt, kann die in Experiment 1a aufgenommene Messung des Benzoesäureethylesters auch für die Experimente 1b und 1c als Referenz herangezogen werden und eine erneute Messung entfallen. Zudem kann in diesem Fall eine für alle Experimente ausreichende Menge an TBAH-Lösung im Voraus angesetzt werden.

Experiment 1a: Reaktion von 4-Brombenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH

Materialien: 3 Schliffkappen (NS14,5, 5 mL), Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 2 mm, 2 Bohrungen á 0,9 mm), 2 Edelstahlelektroden (15 cm, ∅ 2 mm, Polyamid-beschichtet), Magnetrührer, 3 Magnetrührstäbchen (1 cm), Becherglas (25 mL), Stativmaterial, Analysenwaage, Messkolben mit PVC-Stopfen (25 mL), Glastrichter, Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, ∅ 0,9 mm), Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle, Wechselspannungsquelle (6 V), PC, Schnittstellenkabel, 3 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen.
Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Brombenzoesäureethylester, 4-Methylbenzoesäureethylester, Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05)
Vorbereitung: Vor Versuchsbeginn wird eine TBAH-Lösung mit einer Konzentration von $c = 0{,}02\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$ in Acetonitril angesetzt, die für alle drei Reaktionen verwendet wird. Hierzu werden 399,9 mg TBAH in einem 25-mL-Messkolben vorgelegt, mit Acetonitril aufgefüllt und gut geschüttelt. Da TBAH hygroskopisch ist, empfehlen wir die Lösung zeitnah anzusetzen und zu verbrauchen sowie bei der Einwaage zügig zu arbeiten. Überschüssige Lösung wird nach Abschluss des Versuchs ggf. entsorgt.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Durchführung: Als Reaktions- und Messapparatur wird der Versuchsaufbau für Leitwertmessungen (Abb. 7) verwendet. Für die Reaktion von Benzoesäureethylester mit TBAH werden in einer Schliffkappe 5 mL TBAH-Lösung (≙0,0001 mol) vorgelegt. Mit einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,14 mL Benzoesäureethylester (≙0,001 mol) aufgezogen. Die Schliffkappe wird mit der Einheit aus Teflon-Stopfen und Edelstahl-Elektroden verschlossen und die Spritze mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche *nicht* berührt. Anschließend werden der Magnetrührer (400 rpm) sowie die Wechselspannungsquelle (6 V) eingeschaltet und mit der Aufzeichnung der Stromstärke in mA mittels Digital-Multimeter und angeschlossenem PC begonnen. Nach 1 Minute wird der Benzoesäureethylester eingespritzt und die Veränderung der gemessenen Stromstärke über einen Zeitraum von **5 Minuten** beobachtet.
Die Reaktionen von 4-Brombenzoesäureethylester bzw. 4-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH werden jeweils in gleicher Weise durchgeführt und beobachtet. Anstelle des Benzoesäureethylesters werden 0,16 mL 4-Brombenzoesäureethylester (≙0,001 mol) bzw. 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester (≙0,001 mol) verwendet.
Auswertung: Die vorgelegte TBAH-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen in allen drei Fällen einen Leitwert von ca. 1,70 mS auf. Dieser steigt im Verlauf von **1 Minute** marginal an, was wir auf die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zurückführen konnten. Bei der Auswertung kann dieser Effekt vernachlässigt werden.
Wird Benzoesäureethylester zugespritzt, fällt der Leitwert über einen Zeitraum von 60 s auf ca. 1,30 mS und sinkt anschließend nur noch geringfügig – die kleinen und damit sehr beweglichen Hydroxid-Ionen werden im Zuge der alkalischen Esterhydrolyse quantitativ verbraucht und im Vergleich unbewegliche Benzoat-Ionen gebildet (Abb. 9, schwarze Kurve). Wird stattdessen 4-Brombenzoesäureethylester verwendet, fällt der Leitwert bereits innerhalb von 20 s auf ein nahezu konstantes Niveau von ca. 1,21 mS. Die Reaktion verläuft nach demselben Mechanismus wie die Referenzreaktion, wird jedoch durch den –I-Effekt des *para*-ständigen Brom-Substituenten beschleunigt. Dass der Leitwert insgesamt ein niedrigeres Niveau erreicht als in der Referenzreaktion, kann vermutlich auf die im Vergleich zu den Benzoat-Ionen größere Teilchengröße und damit geringere Beweglichkeit der 4-Brombenzoat-Ionen zurückgeführt werden (Abb. 9, rote Kurve). 4-Methylbenzoesäureethylester zeigt ein konträres Verhalten: Der Leitwert erreicht erst nach **3 Minuten** einen annähernd konstanten Wert von ca. 1,26 mS. Auch diese Reaktion verläuft nach demselben Mechanismus wie die Referenzreaktion, wird jedoch durch den +I-Effekt des *para*-ständigen Methyl-Substituenten verlangsamt (Abb. 9, blaue Kurve).

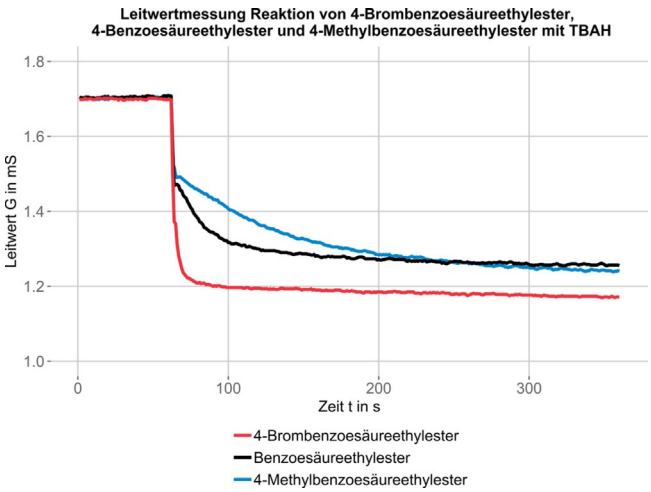


Abb. 9: Ergebnisse der Leitwertmessungen der Reaktion von 4-Brombenzoesäureethylester (rot), Benzoesäureethylester (schwarz) und 4-Methylbenzoesäureethylester (blau) mit TBAH

Experiment 1b: Reaktion von 4-Methoxybenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 3-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH

Materialien: siehe Experiment 1a.
Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Methoxybenzoesäureethylester, 3-Methoxybenzoesäureethylester, Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05)
Vorbereitung: siehe Experiment 1a.
Durchführung: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zu Experiment 1a. Als Edukte werden 0,14 mL Benzoesäureethylester, 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester bzw. 0,16 mL 3-Methoxybenzoesäureethylester (≙jeweils 0,001 mol) verwendet.
Auswertung: Wie in Experiment 1a weist die vorgelegte TBAH-Lösung in allen drei Fällen einen Leitwert von ca. 1,70 mS auf, der nach der Zugabe von Benzoesäureethylester über einen Zeitraum von 60 s auf ca. 1,30 mS sinkt (Abb. 10, schwarze Kurve). Im Falle von 4-Methoxybenzoesäureethylester erreicht der Leitwert erst nach **5 Minuten** ein konstantes Niveau von 1,25 mS. Die Reaktion wird durch den +M-Effekt des *para*-ständigen Methoxy-Substituenten gegenüber der Referenzreaktion stark verlangsamt, der parallel auftretende –I-Effekt dabei deutlich überkompensiert (Abb. 10, blaue Kurve). Im Falle von 3-Methoxybenzoesäureethyleste erreicht der Leitwert hingegen bereits innerhalb von 80 s ein nahezu konstantes Niveau von ca. 1,19 mS und sinkt anschließend nur noch geringfügig. Der Leitwertverlauf ähnelt dem von Benzoesäureethylester, erreicht jedoch vermutlich aufgrund der Teilchengröße der gebildeten Ionen einen niedrigeren Wert, wodurch ein detaillierter Vergleich erschwert wird. Eindeutige Unterschiede zeigt hingegen der direkte Vergleich mit dem Leitwertverlauf von 4-Methoxybenzoesäureethylester, aus dem hervorgeht, dass der +M-Effekt des Methoxy-Substituenten in *meta*-Stellung keine verlangsamende Wirkung auf die

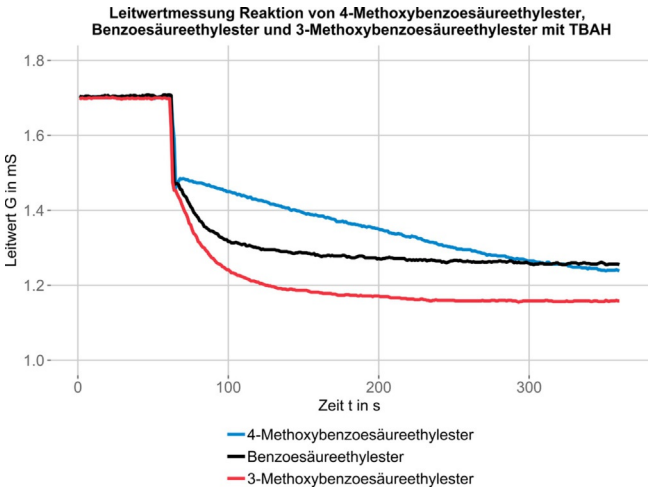


Abb. 10: Ergebnisse der Leitwertmessungen der Reaktion von 4-Methoxybenzoesäureethylester (blau), Benzoesäureethylester (schwarz) und 3-Methoxybenzoesäureethylester (rot) mit TBAH

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Reaktion hat (Abb. 10, rote Kurve). Eindeutige Aussagen zu einem Einfluss des parallel auftretenden –I-Effekts können aus den Leitwertmessungen nicht getroffen werden, erscheinen jedoch anhand des pH-Wert-Verlaufs in Experiment 2b möglich.

Experiment 1c: Reaktion von 4-Methylbenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 2-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH

Materialien: siehe Experiment 1a.
Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Methylbenzoesäureethylester, 2-Methylbenzoesäureethylester (GHS05), Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05)
Vorbereitung: siehe Experiment 1a.
Durchführung: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zu Experiment 1a. Als Edukte werden 0,14 mL Benzoesäureethylester, 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester bzw. 0,16 mL 2-Methylbenzoesäureethylester (≙jeweils 0,001 mol) verwendet.
Auswertung: Wie in Experiment 1a weist die vorgelegte TBAH-Lösung in allen drei Fällen einen Leitwert von ca. 1,70 mS auf. Nach der Zugabe von Benzoesäureethylester sinkt dieser über einen Zeitraum von 60 s auf ca. 1,30 mS (Abb. 11, schwarze Kurve). Für 4-Methylbenzoesäureethylester kann aufgrund des +I-Effekts des *para*-ständigen Methyl-Substituenten eine gegenüber der Hydrolyse von Benzoesäureethylester verlangsamte Reaktion beobachtet werden, im Zuge derer der Leitwert innerhalb von **3 Minuten** auf ca. 1,26 mS fällt (Abb. 11, rote Kurve). Mit 2-Methylbenzoesäureethylester erfolgt eine nochmals langsamere Reaktion, die über einen Zeitraum von **5 Minuten** zu einem Leitwert von ca. 1,28 mS führt. Durch die in *ortho*-Stellung kürzere Distanz des Methyl-Substituenten zum reaktiven Zentrum erfährt dieses einen intensiveren +I-Effekt, aus dem eine weiter verringerte Reaktionsgeschwindigkeit resultiert (Abb. 11, blaue Kurve). Zudem tritt in *ortho*-Stellung eine sterische Hinderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der alkalischen Esterhydrolyse auf, die eine zusätzliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Beide Effekte können anhand des vorliegenden Reaktionssystems nicht weiter differenziert werden.

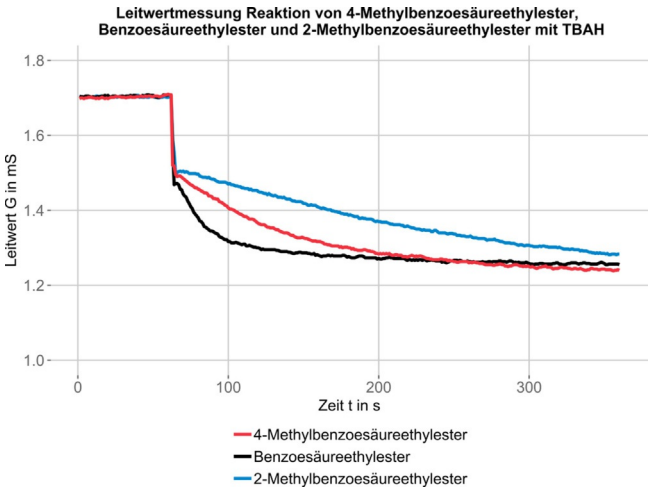


Abb. 11: Ergebnisse der Leitwertmessungen der Reaktion von 4-Methylbenzoesäureethylester (rot), Benzoesäureethylester (schwarz) und 2-Methylbenzoesäureethylester (blau) mit TBAH

Experiment 2: Reaktion substituierter Benzoesäureethylester mit TBAH – Indikatorfärbungen

Experiment 2 ermöglicht, Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit über die Änderung des pH-Werts des jeweiligen Reaktionsgemisches zu treffen, die anhand der Farbänderung eines Säure-Base-Indikators bestimmt wird. Die Ester werden hierzu mit TBAH in einem Verhältnis von 100 : 1 bei 60 °C zur Reaktion gebracht und über einen Zeitraum von **15 Minuten** beobachtet. Als Lösungsmittel dient wiederum Acetonitril, das mit 5 % entmineralisiertem Wasser sowie Thymolphthalein als Indikator versetzt wird. Werden im Reaktionsverlauf sehr basische Hydroxid-Ionen quantitativ verbraucht und weniger basische Carboxylat-Ionen gebildet, sinkt der pH-Wert ab. Mit dem Unterschreiten des Umschlagpunkts von Thymolphthalein tritt eine eindeutige Farbänderung von blau (pH > 10,5) nach farblos (pH < 8,8) ein. Anhand der Dauer dieses Vorgangs kann die Reaktionsgeschwindigkeit beurteilt werden. Analog zur Leitwertmessung kann erwartet werden, dass aktivierende/stabilisierende Substituenten zu einer beschleunigten, desaktivierende/destabilisierende Substituenten hingegen zu einer verlangsamten Entfärbung führen.
Die Experimente 2a, 2b und 2c umfassen ebenfalls jeweils ein CC-Set. In Abweichung zu Experiment 1 sollte die Hydrolyse von Benzoesäureethylester als Referenzreaktion jedoch für jedes Experiment erneut durchgeführt werden. Auch für die Indikatorfärbungen kann in diesem Fall eine für alle Experimente ausreichende Menge an TBAH-Lösung im Voraus angesetzt werden.

Experiment 2a: Reaktion von 4-Brombenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH

Materialien: 3 Schliffkappen (NS14,5, 5 mL), 3 Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 0,9 mm), Magnetrührer mit Thermofühler, Magnetrührstäbchen (4 cm), 3 Magnetrührstäbchen (1 cm), Kristallisierschale (∅ 140 mm), Becherglas (25 mL), Stativmaterial, Analysenwaage, Messkolben mit PVC-Stopfen (25 mL und 5 mL), Glastrichter, 2 Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, ∅ 0,9 mm), Pasteur-Pipette.
Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Wasser (entmineralisiert), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Brombenzoesäureethylester, 4-Methylbenzoesäureethylester, Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05), Thymolphthalein
Vorbereitung: Vor Versuchsbeginn wird eine TBAH-Lösung mit einer Konzentration von $c = 0{,}002\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$ in einem Gemisch aus Acetonitril (95 %) und Wasser (5 %) angesetzt. Hierzu werden 39,9 mg TBAH in einem 25-mL-Messkolben vorgelegt, mit 1,25 mL entmineralisiertem Wasser versetzt, anschließend mit Acetonitril aufgefüllt und gut geschüttelt. Zusätzlich wird eine Thymolphthalein-Lösung im gleichen Lösungsmittelgemisch hergestellt, indem in einem 5-mL-Messkolben eine Spatelspitze Thymolphthalein in den entsprechenden Mengen Acetonitril und Wasser gelöst wird. Überschüssige Lösungen werden nach Abschluss des Versuchs ggf. entsorgt.
Durchführung: Als Reaktionsapparatur wird der Versuchsaufbau für Indikatorfärbungen (Abb. 8) verwendet. In allen drei Schliffkappen werden jeweils 5 mL TBAH-Lösung (≙0,00001 mol) vorgelegt und mit 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung versetzt. In jeweils einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,14 mL Benzoesäureethylester, 0,16 mL 4-Brombenzoesäureethylester sowie 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester (≙jeweils 0,001 mol) aufgezogen. Die Schliffkappen

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

werden mit Teflon-Stopfen verschlossen und die Spritzen mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des jeweiligen Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche *nicht* berührt. Unter Rühren (400 rpm) werden die vorgelegten Lösungen im Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden zeitgleich alle drei Ester eingespritzt und die Farbigkeit der Reaktionsgemische über einen Zeitraum von **15 Minuten** beobachtet.
Auswertung: Die vorgelegten TBAH-Lösungen sind durch die zugegebene Thymolphthalein-Lösung zunächst blau gefärbt. Werden die Ester zugespritzt, entfärben sich die Reaktionsgemische sukzessive – die basischen Hydroxid-Ionen werden im Zuge der alkalischen Esterhydrolyse quantitativ verbraucht, sodass der pH-Wert unter den Umschlagpunkt des Indikators absinkt (Tab. 1). Im Falle des Benzoesäureethylesters verblasst die Farbe des Reaktionsgemisches über einen Zeitraum von ca. **6 Minuten**, bis sie vollständig verschwunden ist. Mit 4-Brombenzoesäureethylester tritt die Entfärbung bereits nach ca. 1 s ein. Durch den −I-Effekt des *para*-ständigen Brom-Substituenten wird die Reaktion gegenüber der Referenzreaktion beschleunigt und der Umschlagpunkt des Indikators unverzüglich unterschritten. Mit 4-Methylbenzoesäureethylester benötigt das Reaktionsgemisch stattdessen **10 Minuten** bis zur vollständigen Entfärbung. Der +I-Effekt des *para*-ständigen Methyl-Substituenten verlangsamt die Reaktion und führt zu einer im Vergleich erkennbar längeren Reaktionszeit.

Tab. 1: Ergebnisse der Indikatorfärbungen der Reaktion von 4-Brombenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH.

Reaktand	Entfärbungszeit bei 60 °C
4-Brombenzoesäureethylester	ca. 1 s
Benzoesäureethylester	ca. 6 min
4-Methylbenzoesäureethylester	ca. 10 min

Experiment 2b: Reaktion von 4-Methoxybenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 3-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH

Materialien: siehe Experiment 2a.
Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Wasser (entmineralisiert), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Methoxybenzoesäureethylester, 3-Methoxybenzoesäureethylester, Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05), Thymolphthalein
Vorbereitung: siehe Experiment 2a.
Durchführung: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zu Experiment 2a. Als Edukte werden 0,14 mL Benzoesäureethylester, 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester sowie 0,16 mL 3-Methoxybenzoesäureethylester (≙ jeweils 0,001 mol) verwendet.
Auswertung: Wie in Experiment 2a weisen die vorgelegten TBAH-Lösungen durch den Indikator eine blaue Farbe auf, die nach der Zugabe der Ester sukzessive verschwindet (Tab. 2). Mit 4-Methoxybenzoesäureethylester tritt eine vollständige Entfärbung erst nach über **15 Minuten** ein. Der +M-Effekt des Methoxy-Substituenten führt in *para*-Stellung zu einer gegenüber der Referenzreaktion stark verlangsamten Reaktion, der parallel auftretende −I-Effekt wird dabei deutlich überkompensiert. Mit 3-Methoxybenzoesäureethylester erfolgt die Entfärbung innerhalb von **5 Minuten** und damit geringfügig, jedoch erkennbar schneller als im Falle des unsubstituierten Benzoesäureethylesters. Der +M-Effekt des Methoxy-Substituenten zeigt in *meta*-Stellung keine erkennbare Wirkung. Der parallel auftretende −I-Effekt gewinnt dagegen durch die kürzere Distanz zum reaktiven Zentrum an Einfluss und bietet eine mögliche Erklärung für die im Vergleich leicht beschleunigte Reaktion.

Tab. 2: Ergebnisse der Indikatorfärbungen der Reaktion von 4-Methoxybenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 3-Methoxybenzoesäureethylester mit TBAH.

Reaktand	Entfärbungszeit bei 60 °C
4-Methoxybenzoesäureethylester	über 15 min
Benzoesäureethylester	ca. 6 min
3-Methoxybenzoesäureethylester	ca. 5 min

Experiment 2c: Reaktion von 4-Methylbenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 2-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH

Materialien: siehe Experiment 2a.
Chemikalien: Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), Wasser (entmineralisiert), Benzoesäureethylester (GHS07), 4-Methylbenzoesäureethylester, 2-Methylbenzoesäureethylester (GHS05), Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat (TBAH) (GHS05), Thymolphthalein
Vorbereitung: siehe Experiment 2a.
Durchführung: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zu Experiment 2a. Als Edukte werden 0,14 mL Benzoesäureethylester, 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester sowie 0,16 mL 2-Methylbenzoesäureethylester (≙ jeweils 0,001 mol) verwendet.
Auswertung: Wie in Experiment 2a erfolgt die sukzessive Entfärbung der TBAH-Lösung (Tab. 3) durch 4-Methylbenzoesäureethylester innerhalb von **10 Minuten** und damit deutlich langsamer als durch den unsubstituierten Benzoesäureethylester, was auf die Wirkung des +I-Effekts des *para*-ständigen Methyl-Substituenten zurückzuführen ist. Für 2-Methylbenzoesäureethylester kann eine nochmals längere Reaktionszeit von über **15 Minuten** beobachtet werden. Die Wirkung des +I-Effekts des Methyl-Substituenten auf das reaktive Zentrum ist durch die in *ortho*-Stellung kürzere Distanz intensiver.

Tab. 3: Ergebnisse der Indikatorfärbungen der Reaktion von 4-Methylbenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 2-Methylbenzoesäureethylester mit TBAH.

Reaktand	Entfärbungszeit bei 60 °C
4-Methylbenzoesäureethylester	ca. 10 min
Benzoesäureethylester	ca. 6 min
2-Methylbenzoesäureethylester	über 15 min

Ebenso liegt in *ortho*-Stellung eine sterische Hinderung durch den Substituenten vor, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beeinflusst und eine zusätzliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Beide Effekte können – analog zu Experiment 1c – anhand des vorliegenden Reaktionssystems nicht weiter differenziert werden.

4. Fazit und Ausblick

Mit der Integration zusätzlicher CC-Sets ist es uns gelungen, die bestehende Lerngelegenheit um Möglichkeiten zum strukturierten Erarbeiten fortgeschrittener Aspekte elektronischer Substituenteneffekte zu erweitern. In diesem Umfang erlaubt die Lerngelegenheit, mesomere und induktive Effekte sowie stellungsbedingte Einflüsse auf diese auf der Ebene der Struk-

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tur-Reaktivitäts-Beziehungen differenziert zu erschließen. Sie bietet so einen Zugang zu den wesentlichen Ausprägungen elektronischer Substituenteneffekte und macht dieses in der modernen Synthesechemie ebenso wie in schulischen Curricula kontextübergreifend relevante Konzept in einer Weise für fachdidaktische Zwecke verfügbar, die dem erkenntnistheoretischen Ansatz der Organischen Chemie gerecht wird.

Die Detailkonzeption der CC-Sets macht ein konzeptbasiertes Erklären der Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf entlang vergleichender Struktur- und Energiebetrachtungen unter Rückgriff auf bestehendes Wissen erforderlich, während verkürzte Heuristiken keine zufriedenstellenden Lösungen mehr liefern können. Damit einhergehend besteht die Chance, relevante übergeordnete Konzepte der Organischen Chemie wie Induktion, Konjugation, Hyperkonjugation und sterische Hinderung vertiefend zu diskutieren. Hierbei kommt der Abwägung kompetitiver Wirkungen große Bedeutung zu. Die zugehörigen Konkurrenzexperimente bieten insbesondere in denjenigen Fällen einen erheblichen Mehrwert, in denen einander entgegenstehende Effekte keine eindeutige Vorhersage des Reaktionsverlaufs auf ausschließlich theoretischer Ebene erlauben.

Die Lerngelegenheit schafft somit eine Möglichkeit zum Erlernen fachgerechter Erklärungsstrategien und zur Konstruktion eines kontextunabhängigen Verständnisses elektronischer Substituenteneffekte. Hiervon erwarten wir einen positiven Einfluss auf die Fähigkeit zur Entwicklung mechanistischer Begründungen in der Organischen Chemie, die angehenden Lehrkräften eine Grundlage für die Gestaltung verständnisorientierten, kognitiv aktivierenden und auf Wissenskonstruktion ausgerichteten Unterrichts bietet. Das Konzept der Lerngelegenheit erlaubt eine flexible Implementation in die universitäre Lehre und eine strukturierte Evaluation seiner Wirksamkeit, die Gegenstand weiterführender Forschungsarbeiten sein wird.

Danksagung

Für ihre Unterstützung bei den spektroskopischen Untersuchungen danken wir Frau Dr. Xiulan Xie und Frau Cornelia Mischke (^{13}C-NMR-Messungen).

Förderhinweis

Das diesem Artikel zugrundeliegende Vorhaben wird im Rahmen der gemeinsamen „Qualitätsoffensive Lehrerbildung“ von Bund und Ländern mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01JA1504 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

[1] Talanquer, V. (2018). Progressions in Reasoning about Structure–Property Relationships. Chem. Educ. Res. Pract. 19/4, 998–1009.
[2] Caspari, I., Kranz, D., Graulich, N. (2018). Resolving the Complexity of Organic Chemistry Students' Reasoning Through the Lens of a Mechanistic Framework. Chem. Educ. Res. Pract. 19/4, 1117–1141.
[3] Talanquer, V. (2018). Chemical Rationales: Another Triplet for Chemical Thinking. Int. J. Sci. Educ. 40/15, 1874–1890.
[4] Talanquer, V. (2018). Exploring Mechanistic Reasoning in Chemistry. In: Yeo, J., Teo, T. W., Tang, K.-S. (Hrsg.). Science Education Research and Practice in Asia-Pacific and Beyond. Springer Nature, Singapur, 39–52.
[5] Brückner, R. (2004). Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden. 3. Auflage. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 214–215.
[6] McClary, L., Talanquer, V. (2011). Heuristic Reasoning in Chemistry: Making Decisions about Acid Strength. Int. J. Sci. Educ. 33/10, 1433–1454.
[7] McClary, L., Talanquer, V. (2011). College Chemistry Students' Mental Models of Acids and Acid Strength. J. Res. Sci. Teach. 48/4, 396–413.
[8] Bhattacharyya, G. (2006). Practitioner development in organic chemistry: how graduate students conceptualize organic acids. Chem. Educ. Res. Pract. 7/4, 240–247.
[9] DeFever, R. S., Bruce, H., Bhattacharyya, G. (2015). Mental Rolodexing: Senior Chemistry Majors' Understanding of Chemical and Physical Properties. J. Chem. Educ. 92/3, 415–426.
[10] Schwartz, D. L., Chase, C. C., Oppezzo, M. A., Chin, D. B. (2011). Practicing Versus Inventing With Contrasting Cases: The Effects of Telling First on Learning and Transfer. J. Educ. Psychol. 103/4, 759–775.
[11] Schwartz, D. L., Martin, T. (2004). Inventing to Prepare for Future Learning: The Hidden Efficiency of Encouraging Original Student Production in Statistics Instruction. Cogn. Instr. 22/2, 129–184.
[12] Trabert, A., Schween, M. (2018). Wie wirken elektronische Substituenteneffekte? – Entwicklung eines konzeptbasierten Zugangs durch Inventing with Contrasting Cases am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. CHEMKON, 25/8, 334–342.
[13] Novak, J. D. (2002). Meaningful Learning: The Essential Factor for Conceptual Change in Limited or Inappropriate Propositional Hierarchies Leading to Empowerment of Learners. Sci. Educ. 86/4, 548–571.
[14] Goodwin, W. M. (2008). Structural formulas and explanation in organic chemistry. Found. Chem. 10/2, 117–127.
[15] Goodwin, W. M. (2003). Explanation in Organic Chemistry. Ann. N. Y. Acad. Sci. 988/1, 141–153.
[16] Graulich, N., Schween, M. (2018). Concept-Oriented Task Design: Making Purposeful Case Comparisons in Organic Chemistry. J. Chem. Educ. 95/3, 376–383.
[17] Chen, Z., Klahr, D. (1999). All Other Things Being Equal: Acquisition and Transfer of the Control of Variables Strategy. Child Dev. 70/5, 1098–1120.
[18] Mullins, J. J. (2008). Six Pillars of Organic Chemistry. J. Chem. Educ 85/1, 83–87.
[19] Exner, O., Böhm, S. (2006). Inductive effect of uncharged groups: dependence on electronegativity. J. Phys. Org. Chem. 19/7, 393–401.
[20] Exner, O., Böhm, S. (2004). Scope and limitation of the inductive effect: importance of charged substituents. J. Phys. Org. Chem. 17/2, 124–130.
[21] Minkin, V. I. (1999). Glossary of Terms Used in Theoretical Organic Chemistry. Pure Appl. Chem. 71/10, 1919–1981.
[22] Szatylowicz, H., Siodla, T., Krygowski, T. M. (2017). Inductive or Field Substituent Effect? Quantum Chemical Modeling of Interactions in 1-Monosubstituted Bicyclooctane Derivatives. ACS Omega 2/5, 1746–1749.
[23] Szatylowicz, H., Jezuita, A., Siodla, T., Varaksin, K. S., Domanski, M. A., Ejsmont, K., Krygowski, T. M. (2017). Toward the Physical Interpretation of Inductive and Resonance Substituent Effects and Reexamination Based on Quantum Chemical Modeling. ACS Omega 2/10, 7163–7171.
[24] Krygowski, T. M., Stépień, B. M. (2005). Sigma- and Pi-Electron Delocalization: Focus on Substituent Effects. Chem. Rev. 105/10, 3482–3512.
[25] Exner, O. (1999). The inductive effect: theory and quantitative assessment. J. Phys. Org. Chem. 12/4, 265–274.
[26] Böhm, S., Exner, O. (2004). Interaction of two groups in a molecule through a double bond: concept of the π-Inductive effect. Theochem 682/1, 171–177.
[27] Bowden, K., Grubbs, E. J. (1996). Through-Bond and Through-Space Models for Interpreting Chemical Reactivity in Organic Reactions. Chem. Soc. Rev. 25/3, 171–177.
[28] Böhm, S., Exner, O. (2004). Prediction of Molecular Dipole Moments from Bond Moments: Testing of the Method by DFT Calculations on Isolated Molecules. Phys. Chem. Chem. Phys. 6/3, 510–514.
[29] Exner, O., Charton, M., Galkin, V. (1999). The inductive effect – the present position. J. Phys. Org. Chem. 12/4, 289.
[30] Charton, M. (1999). The nature of electrical effect transmission. J. Phys. Org. Chem. 12/4, 275–282.
[31] Galkin, V. I. (1999). Inductive substituent effects. J. Phys. Org. Chem. 12/4, 283–288.
[32] Sadlej-Sosnowska, N. (2016). How Far Does Substituents' Impact Reach? The Transmission of Electronic Substituent Effects along

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

the Polyphenylene Chain and the Evaluation of Through-Bond and Through-Space Contributions. J. Phys. Chem. A 120/32, 6477–6484.
[33] Antal, Z., Warburton, P. L., Mezey, P. G. (2014). Electron density shape analysis of a family of through-space and through-bond interactions. Phys. Chem. Chem. Phys. 16/3, 918–932.
[34] Sayyed, F. B., Suresh, C. H. (2011). Substituent Effects in Cation–π Interactions: A Unified View from Inductive, Resonance, and Through-Space Effects. J. Phys. Chem. A 115/22, 5660–5664.
[35] Sayyed, F. B., Suresh, C. H., Gadre, S. R. (2010). Appraisal of Through-Bond and Through-Space Substituent Effects via Molecular Electrostatic Potential Topography. J. Phys. Chem. A 114/46, 12330–12333.
[36] Zahl, M. G., Fossheim, R., Børve, K. J., Sæthre, L. J., Thomas, T. D. (2015). Electronic properties of chlorine, methyl, and chloromethyl as substituents to the ethylene group – Viewed from the core of carbon. J. Phys. Chem. A 119/36, 9481–9493.
[37] Allred, A. L. (1961). Electronegativity Values from Thermochemical Data. J. Inorg. Nucl. Chem. 17/3, 215–221.
[38] Libit, L., Hoffmann, R. (1974). Toward a Detailed Orbital Theory of Substituent Effects: Charge Transfer, Polarization, and the Methyl Group. J. Am. Chem. Soc. 96/5, 1370–1383.
[39] Salvatella, L. (2017). The alkyl group is a −I +R substituent. Educación Química 28/4, 232–237.
[40] Mullins, J. J. (2012). Hyperconjugation: A More Coherent Approach. J. Chem. Educ. 89/7, 834–836.
[41] Ingold, C. K. (1953). Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, 247–248.
[42] Galabov, B., Nikolova, V. Ilieva, S. (2013). Does the Molecular Electrostatic Potential Reflect the Effects of Substituents in Aromatic Systems? Chem. Eur. J. 19/16, 5149–5155.
[43] Schmitt, C., Bender, M., Trabert, A., Schween, M. (2018). Wie wirkt sterische Hinderung? – Experimenteller Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Halogenalkane in konkurrierenden S_N2-Reaktionen. CHEMKON 25/6, 231–237.
[44] Pop, E., Huang, M.-J., Brewster, M. E., Bodor, N. (1992). A Theoretical Study of the Hydrolysis of Some Sterically Hindered Phenolic Esters. Int. J. Quantum Chem. 44/19, 77–85.

Eingegangen am 3. September 2018
Angenommen am 12. November 2018
Online veröffentlicht am 2. Mai 2019

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

4.4 Publikation 4: »Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen«

Dieser Artikel beschreibt, wie am Modellbeispiel der Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen kausales mechanistisches Argumentieren zu unbekannten Reaktionen durch den Transfer bekannter Reaktionsmuster und Fachkonzepte gefördert werden kann. Er zeigt, dass der schrittweise selektive Aufbau von Kohlenstoffgerüsten nicht nur für die organische Synthesechemie von substanzieller Bedeutung ist, sondern auch erhebliche Chancen zur Weiterentwicklung prozessorientierter und konzeptbasierter Erklärungsstrategien in neuartigen reaktionsmechanistischen Kontexten eröffnet. Hierzu wird eine Lerngelegenheit vorgestellt, die einen innovativen Zugang zur zweischrittigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung durch Enolate bietet.

Zunächst werden fachliche Sachzusammenhänge zur Erzeugung von Enolaten sowie deren Verwendung als Kohlenstoff-Nucleophile diskutiert, Bezüge zu studien- und schulrelevanten Reaktionsmustern und Fachkonzepten hergestellt und das weit über den Erwerb von Wissen zur Synthese von Kohlenstoffgerüsten hinausreichende didaktische Potential der Reaktion erschlossen. Im Anschluss wird ein zweischrittiges Reaktionssystem skizziert, das die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Enolate in einer Modellreaktion mit Nitronat-Ionen nachbildet. Diese Reaktion erlaubt eine strukturtheoretische Analyse des Reaktionsmechanismus entlang vergleichsweise übersichtlicher Strukturen und ermöglicht evidenzgestützte Aussagen zum Reaktionsverlauf. Im ersten Schritt wird 4,4'-Dinitrodiphenylmethan mit TBD in Acetonitril bei 60 °C zur Reaktion gebracht und im zweiten Schritt das intermediäre Produkt mit 1-Brompentan versetzt. Zu beiden Schritten erfolgt eine Blindprobe. Mit der zur alkalischen Esterhydrolyse entwickelten Reaktions- und Messapparatur wird die Leitfähigkeitsänderung computergestützt über beide Schritte kontinuierlich verfolgt. Die Zugabe von TBD führt im ersten Schritt zu einem sprunghaften Anstieg des Leitwerts auf ein höheres Niveau, der in deutlich schwächerer Form auch in der Blindprobe eintritt. Damit einher geht eine blau-grüne Färbung des Reaktionsgemisches, die in der Blindprobe ausbleibt. Die Zugabe von 1-Brompentan führt im zweiten Schritt zu einem kontinuierlichen Anstieg der Leitwerte von Reaktionsgemisch und Blindprobe sowie zur Entfärbung des Reaktionsgemisches. Leitfähigkeit und Farbe des Reaktionsgemisches weisen darauf hin, dass im ersten Schritt in einer Brønsted-Säure-Base-Reaktion ein resonanzstabilisiertes Nitronat-Ion gebildet wird. Der weitere Anstieg des Leitwerts und die Entfärbung des Reaktionsgemisches stützen die Erklärung, dass dieses Nitronat-Ion im zweiten Schritt in einer S_N2-Reaktion mit 1-Brompentan unter Abgang eines Bromid-Ions eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung knüpft. Das Verhalten der Blindprobe konnte NMR-spektroskopisch auf eine Nebenreaktion von TBD mit Acetonitril zurückgeführt werden, infolgederen ebenfalls eine S_N2-Reaktion mit 1-Brompentan eintritt. Anhand strukturtheoretischer Erkenntnisse und experimentell erhobener Daten kann die Hauptreaktion jedoch plausibel erklärt und von der Nebenreaktion abgegrenzt werden.

Der Entwurf der Lerngelegenheit wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Michael Schween entwickelt. Vorarbeiten zur Eignung der Reaktionen wurden von Florian Eckert im Rahmen einer Wissenschaftlichen Hausarbeit geleistet. Die individuelle Leistung umfasst die vollständige Detailkonzeption, Realisierung, Vermessung und NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionssystems. Das Manuskript wurde überwiegend selbst verfasst.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

A. Trabert, F. Eckert, M. Schween, »Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen«, *CHEMKON* **2016**, *23*, 163–169, DOI `10.1002/ckon.201610282`.

© WILEY-VCH Verlag GmbH. Nachdruck mit Genehmigung.

DOI: 10.1002/ckon.201610282

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen

Andreas Trabert, Florian Eckert und Michael Schween[a]*

Zusammenfassung: Der Aufbau komplexer funktionaler Verbindungen mit Kohlenstoffgerüsten ist *das* große Syntheseziel in der Organischen Chemie. Von Studierenden werden solche Kohlenstoffgerüste oftmals als „gegeben" hingenommen und nicht hinterfragt – dabei ist ein umfassendes Wissen zum selektiven Knüpfen von C-C-Bindungen eine Kernkompetenz.
Die Erzeugung von Enolaten und deren Nutzung als C-Nucleophile ist einer der klassischen Synthesewege zur C-C-Verknüpfung. Mit einem neuen zweistufigen Modellversuch erschließen wir diesen Weg für die Ausbildung von Studierenden des gymnasialen Lehramts (L3) auch experimentell. Die Bildung von Enolat-Ionen aus einer C-H-aciden Verbindung und ihr Verbrauch in einer S_N2-Reaktion mit einem C-Elektrophil werden dabei modellhaft mit Nitronat-Ionen nachgestellt. Auf diese Weise kann der Reaktionsverlauf anhand von Farb- und Leitfähigkeitsänderungen beobachtet und schlüssig gedeutet werden.
Dieses Deuten macht ein prozessorientiertes, reaktionsmechanistisches Denken unter vernetzter Anwendung der Konzepte der Organischen Chemie notwendig. Ein solcher Ansatz bildet den Schlüssel zum erfolgreichen Bewältigen organisch-chemischer Fragestellungen. Daher erwarten wir von dem dargestellten Lernangebot einen positiven Einfluss auf das Problemlösungsverhalten und das Konzeptwissen angehender Lehrkräfte.

Stichworte: Enolat · Knüpfen von C-C-Bindungen · konzeptbasiertes Problemlösen · Hochschuldidaktik

Learning the formation of carbon-carbon bonds – a model experiment to concept-based problem-solving

Abstract: Building up complex functional compounds with carbon skeletons is the main goal of organic synthesis. Students usually accept these carbon skeletons as preexisting and do not question them – although comprehensive knowledge of selective formation of C-C bonds is a core competence. To generate enolates and use them as C nucleophiles is a classical synthetic pathway for C-C bond formation. With a new two-step model experiment, we make this pathway practically accessible to pre-service teachers' education. Generation of enolate ions from an acidic compound and their consumption in a S_N2 reaction with a C electrophile are emulated exemplarily with nitronate ions. So the reaction progress can be observed and interpreted by changes of color and conductivity.
The interpretation requires a process-orientated, mechanistic thinking with a linking recourse to chemical core concepts. This approach is the key to successful organic problem-solving. Therefore, we expect a positive impact on pre-service teachers' problem-solving skills and conceptual knowledge from this experiment.

Keywords: enolate · formation of C-C bonds · concept-based problem-solving · higher chemical education

1. Einleitung

Organische Chemie – lange als *Chemie der belebten Natur* angesehen – ist seit Wöhler als *Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs* definiert. Diese allgemein gebräuchliche Definition impliziert, dass in solchen Verbindungen – in natürlichen wie synthetischen – Kohlenstoff-Atome auch *untereinander* verknüpft sind. Daher ist das Knüpfen von C-C-Bindungen neben der Transformation funktioneller Gruppen *das* große Syntheseziel in der Organischen Chemie. Ihr kommt somit gleichermaßen die Rolle als Basisdisziplin der Lebenswissenschaften als auch die der Grundlagendisziplin zur gezielten Produktion der meisten synthetischen Chemieprodukte zu.
Von Studierenden werden Kohlenstoffgerüste üblicherweise als „gegeben" hingenommen und nicht hinterfragt. Dabei ist es doch naheliegend zu thematisieren, warum unter den mehr als 100 chemischen Elementen ausgerechnet Kohlenstoff die Rolle des Gerüstelements aller Verbindungen der belebten Natur einnimmt. Eine Antwort auf diese Frage ist sicher in der mittleren Elektronegativität des Kohlenstoffs zu suchen. Diese lässt keine Ionenbindungen zu, stattdessen aber (gerichtete) kovalente Bindungen mit bis zu *vier* nichtmetallischen Bindungspartnern. Damit werden tetraedrische Umgebungen möglich – die Grundbedingung für den Aufbau *dreidimensionaler* Strukturen mit hoher Komplexität und natürlich auch für zentrale Chiralität. Gerade die sich schon bei geringer Anzahl von C-, H- und weiteren Nichtmetall-Atomen bei gegebener Summenformel ergebende große Anzahl von Konstitutionsisomeren, Enantiomeren und Diastereomeren bedeutet eine enorme Vielfalt verschiedener Verbindungen mit unterschiedlichen physikalischen, chemischen und letztlich auch biologisch-physiologischen Eigenschaften. Orbitalbau und geringe Größe des Kohlenstoff-Atoms ermöglichen zudem die Ausbildung stabiler Doppel- und Dreifachbindungen und das Wirken von Konjugationseffekten.
Aus diesen grundlegenden Überlegungen zu den Zielsetzungen der Organischen Chemie leitet sich ab, dass umfassendes

[a] A. Trabert, F. Eckert, Dr. M. Schween
Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg
* E-Mail: schweenm@staff.uni-marburg.de

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Wissen zum selektiven Knüpfen von C-C-Bindungen und zum Aufbau komplexer funktionaler Strukturen mit Kohlenstoffgerüst eine Kernkompetenz für Studierende in der Chemie ist. Einer der klassischen Synthesewege zur C-C-Verknüpfung führt über die Erzeugung von Enolaten und deren Nutzung als C-Nucleophile. Um diesen Weg für die universitäre Lehre experimentell so zu erschließen, dass er mittels einfacher Analytik verfolgt werden kann, wurde ein neuer zweistufiger Modellversuch entwickelt. Dieser erlaubt es, die Bildung und den Verbrauch von Enolat-Ionen modellhaft mit Nitronat-Ionen nachzustellen. Damit wird der Reaktionsverlauf indirekt durch das Beobachten von synchron auftretenden Farb- und Leitfähigkeitsänderungen zugänglich gemacht. Diese Lerngelegenheit ist primär für Studierende des gymnasialen Lehramts (L3) konzipiert, bietet jedoch auch wertvolle Impulse für die Ausbildung von Studierenden in Bachelor-Studiengängen. Der gestufte Aufbau aus zwei aufeinanderfolgenden Elementarreaktionen und die Vielzahl der für die erfolgreiche Deutung des Reaktionsverlaufs zu berücksichtigenden Einflussgrößen fordern eine prozessorientierte Herangehensweise. Hierbei müssen fortschreitend die Inhalte verschiedener Basiskonzepte [1] angewendet und abwägend vernetzt werden. Einem solchen konzeptbasierten Ansatz wird große Bedeutung für das erfolgreiche Bewältigen organisch-chemischer Fragestellungen beigemessen [2,3,4]. Gleichzeitig zeigen Studien, dass Studierende erst spät ein entsprechend tiefgreifendes, vernetztes Verständnis der Organischen Chemie entwickeln und auf neue Fragestellungen anwenden, während sie anfangs eher auf defizitäre Strategien zurückgreifen [5,6,7,8]. Dieser Situation wird heute bereits an verschiedenen Stellen durch curriculare Veränderungen in der universitären Lehre [9,10] ebenso wie in der schulischen Umsetzung [11,12] begegnet. Experimentbasierte Lernangebote nach diesem Ansatz zu organisch-chemischen Fragestellungen fehlen jedoch noch weitgehend.

Mit diesem Experiment möchten wir ein entsprechendes Angebot bereitstellen, von dem wir uns die Förderung mechanistischen Problemlösens ebenso wie einen Zuwachs an vernetztem Konzeptwissen und damit einen Beitrag zur fachlichen Professionalisierung angehender Lehrkräfte erwarten.

2. Fachliche Sachzusammenhänge und didaktisches Potential

Stufe 1: Erzeugung von Enolaten aus C-H-aciden Verbindungen

Von allen Elementen des Periodensystems treten typischerweise nur die Nichtmetalle Fluor, Chlor, Brom und Iod, Sauerstoff, Schwefel und Selen, Stickstoff und Phosphor sowie Kohlenstoff in neutralen oder anionischen Teilchen als mehr oder weniger gute Nucleophile in Erscheinung. Gesättigte Kohlenstoff-Atome verfügen im Gegensatz zu den übrigen neun Nichtmetallen allerdings nicht über ein freies Elektronenpaar, um direkt als Nucleophil agieren zu können. Neben der Überführung von Halogenalkanen in metallorganische Reagenzien ist die Deprotonierung C-H-acider Carbonylverbindungen zu Enolaten daher ein zweiter, sehr bedeutsamer Weg, um Kohlenstoff-Nucleophile zu erzeugen, die zum Knüpfen von C-C-Bindungen geeignet sind. Organische Verbindungen sind C-H-acide, wenn sie C-H-Bindungen in α-Position zu einem starken Elektronenakzeptor-Substituenten aufweisen wie z. B. Carbonyl-, Sulfonyl-, Cyano- oder Nitrogruppen (Abb. 1).

Allen Verbindungen in Abb. 1 ist gemeinsam, dass nach mehr oder weniger vollständiger Deprotonierung im Gleichgewicht resonanzstabilisierte Anionen entstehen, deren Name sich aus der Musterreaktion, der Deprotonierung von Carbonylverbindungen, ableitet: *Enolat-Ionen*.

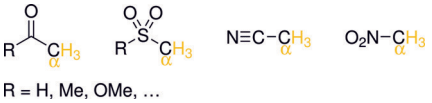


Abb. 1: Beispiele C-H-acider Verbindungsklassen

Der Begriff „Enolat“ steht für die Strukturbestandteile derjenigen Grenzformel, der die größte Bedeutung zukommt, indem in ihr das Sauerstoffatom als elektronegativstes Element die negative Ladung trägt (Abb. 2 rechts): „En“ steht für den Doppelbindungsanteil, „ol“ für die Hydroxygruppe und „at“ für den Sachverhalt, dass die Hydroxygruppe in dieser Grenzformel deprotoniert ist. Deprotonierungsreaktionen mit geeigneten Basen verlaufen i. d. R. rasch und reversibel – es handelt sich um thermodynamisch kontrollierte Gleichgewichtsreaktionen, die den Regeln chemischer Gleichgewichte folgen. Die relative Lage des Gleichgewichts ist abhängig von der Differenz der freien Enthalpien von Edukten und Produkten und qualitativ vorhersagbar durch Vergleich des pK_a-Wertes der C-H-aciden Verbindung mit dem der korrespondierenden Säure der eingesetzten Base. Die Konkurrenz von kinetischer und thermodynamischer Kontrolle, die beispielsweise bei der Deprotonierung unsymmetrischer Ketone wie 2-Methylcyclohexanon eine Rolle spielt, kann bei unserer Testreaktion nicht auftreten. Zum einen gibt es nur eine C-H-acide Position, zum anderen ist die eingesetzte Base zu schwach, um das Edukt quantitativ zu deprotonieren, was die Voraussetzung für kinetische Kontrolle wäre. Zu beachten ist

Andreas Trabert studierte an der Philipps-Universität Marburg Chemie und Geographie für das Lehramt an Gymnasien und legte 2012 die Erste Staatsprüfung ab. Seit 2013 arbeitet er als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der AG Fachdidaktik der Organischen Chemie von Dr. Michael Schween. Dort beschäftigt er sich seit 2014 mit einem Promotionsvorhaben zur Entwicklung experimentgestützter Interventionen für die Förderung prozessorientierten und konzeptbasierten Problemlösens bei angehenden Lehrkräften.

Florian Eckert studierte an der Philipps-Universität Marburg Chemie und Geschichte für das Lehramt an Gymnasien und legte im Frühjahr 2016 die Erste Staatsprüfung ab. In seiner Staatsexamensarbeit beschäftigte er sich mit der Frage, wie der Mechanismus der C-C-Bindungsknüpfung durch die Erzeugung von Kohlenstoff-Nucleophilen und deren Umsetzung mit Kohlenstoff-Elektrophilen für die Hochschullehre experimentell aufbereitet werden kann.

Michael Schween ist Akademischer Direktor am Fachbereich Chemie der Universität Marburg. Nach erstem (1984, Chemie/Deutsch) und zweitem Staatsexamen (1986) wurde er 1989 an der Universität Marburg in Organischer Chemie promoviert und war anschließend NMR-Laborleiter der Hüls AG in Marl. 1990 kehrte er an die Uni Marburg zurück, war 2005 Mitbegründer des Chemikum Marburg und von 2006 bis 2010 Vizepräsident/Lehre. Seit etwa 2012 entwickelt er mit seiner Arbeitsgruppe neue Experimente zum prozessbezogenen, konzeptbasierten Denken in der Organischen Chemie für gymnasiale Lehrerbildung und Oberstufe.

© 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

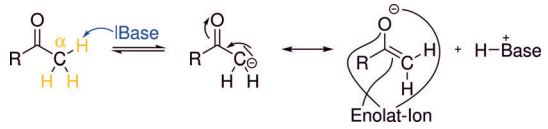


Abb. 2: Erzeugung von Enolat-Ionen

allerdings, dass pK_a-Werte abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel und nicht ohne weiteres auf andere Lösungsmittel übertragbar sind.
Essentiell für das Verstehen dieses Reaktionsschritts ist die eindeutige Identifikation der Reaktionspartner sowie das Herleiten der Reaktivität des Produkts, indem das Donator-Akzeptor- und das Struktur-Eigenschafts-Konzept vernetzt angewendet werden. Für eine vollständige Analyse dieses Reaktionsschritts müssen zudem weitere Aspekte verschiedener Basiskonzepte hinzugezogen werden, sodass schließlich folgende inhaltliche Struktur daraus hervorgeht:

- Donator-Akzeptor-Konzept
  - Rolle der Edukte als Brønsted-Säure und -Base
  - Reaktion von Teilchen komplementärer Reaktivität
- Struktur-Eigenschafts-Konzept
  - Resonanzstabilisierung der korrespondierenden Base
  - Relevanz der mesomeren Grenzformeln
  - Einfluss der Struktur auf Energie, chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit
- Energie-Konzept
  - Niedrige Aktivierungsenergie
  - Energetischer Verlauf der Reaktion
- Konzept des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit
  - Lage des chemischen Gleichgewichts und dessen Beschreibung durch den pK_a-Wert

Stufe 2: Enolate als C-Nucleophile

Sobald Enolate erzeugt worden sind, können sie mit geeigneten Elektrophilen weiterreagieren. Mit primären Halogenalkanen (R-CH_2-X; X = Cl, Br, I) kommt es in S_N2-Reaktionen zur Bildung neuer C-C-Bindungen, da in einer Orbital-kontrollierten Reaktion immer das Kohlenstoff-Atom des Enolat-Ions als nucleophiles Zentrum in Erscheinung tritt und nicht etwa das stärker negativ geladene Sauerstoff-Atom (Abb. 3). Letzteres reagiert als hartes nucleophiles Zentrum nur mit harten Elektrophilen.

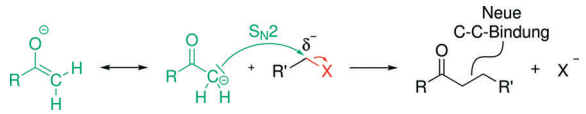


Abb. 3: Enolate als Nucleophile in S_N2-Reaktionen

Dieser Schritt ist irreversibel und daher kinetisch kontrolliert. Einen konzeptorientierten Zugang zu S_N2-Reaktionen haben wir an anderer Stelle bereits ausführlich erläutert [13]. Das Syntheseziel „Aufbau von Kohlenstoffgerüsten durch C-C-Verknüpfung“ ist zweifellos ein enorm bedeutender Schritt, um die Zielsetzungen der Organischen Synthese überhaupt zu erfassen. In diesem Zusammenhang ist als weiteres wichtiges Lernziel zu verstehen, dass zur C-C-Bindungsknüpfung mit *elektrophilen* Kohlenstoffzentren (z. B. in Halogenalkanen) ein *nucleophiles* Kohlenstoffzentrum (z. B. in Enolaten) in einem Molekül existieren oder erzeugt werden muss und der Kohlenstoff somit komplementäre Rollen einnimmt. Außer Halogenalkanen treten in der synthetischen Chemie im Übrigen noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen als elektrophile Reaktionspartner von Enolaten in Erscheinung, z. B. Aldehyde, Ketone, Ester, Carbonsäurechloride und -anhydride.
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass dieses Thema über ein hohes didaktisches Potenzial zur Förderung mechanistischen Problemlösens verfügt. Dieses versuchen wir, durch ein geeignetes Modellexperiment zu aktivieren. Der zweistufige Charakter unseres Experiments begünstigt dabei ein prozessorientiertes Erarbeiten des Reaktionsmechanismus und verringert die Gefahr, dass die Produkte zu dessen Herleitung herangezogen werden. Gleichwohl sollte die konzeptbasierte Herangehensweise bei der Deutung des Versuchs in Abgrenzung zu anderen Ansätzen gezielt instruiert werden.

Realisierung: Detailkonzeption eines Modellexperiments

Um die C-C-Verknüpfung mittels Enolaten experimentell nachzubilden, haben wir – inspiriert durch fachwissenschaftliche Forschungsarbeiten [14,15] – in einem zweistufigen Modellversuch 4,4′-Dinitrodiphenylmethan in Acetonitril zuerst mit einer *nicht-ionischen*, sog. *Neutral*base zum Nitronat-Ion deprotoniert. Dessen Reaktionsverhalten ist mit dem von Enolat-Ionen vergleichbar, für die es als Modellbeispiel dienen soll. Nach der Erzeugung wird das Nitronat-Ion mit 1-Brompentan zur Reaktion gebracht (Abb. 4).
Die Qualität des von uns ausgewählten Reaktionssystems liegt unseres Erachtens dabei in der Auswahl der Ausgangsstoffe und Reagenzien, die ein lückenloses, schlüssiges Verfolgen der Reaktion mit einfachen Mitteln ermöglichen: mit 4,4′-Dinitrodiphenylmethan (p$K_a \approx 26$ in Acetonitril [16]) wurde ein Edukt gewählt, das erlaubt, auf die Verwendung starker *ionischer* Basen zu verzichten. Stattdessen kann mit *neutralen* Stickstoff-Basen deprotoniert werden, da Nitro-Gruppen eine noch stärker acidifizierende Wirkung besitzen als beispielsweise Carbonyl-Gruppen. Hierzu hat sich „TBD“ (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, pK_a der korrespondierenden Säure ≈ 26 in Acetonitril [17]) als geeignet erwiesen.
Damit ist die Ausgangslösung anfangs frei von Ionen und kaum elektrisch leitend. Auf Grund der vergleichbaren pK_a-Werte ist davon auszugehen, dass das Edukt nach Zugabe der Base im Gleichgewicht in ausreichender Menge deprotoniert vorliegt. Blindproben haben gezeigt, dass sich zwischen TBD und Acetonitril ebenfalls ein Säure-Base-Gleichgewicht einstellt. Dieses liegt jedoch deutlich auf Seiten der Edukte, sodass der dadurch bedingte Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit vernachlässigbar ist.
Zudem bietet 4,4′-Dinitrodiphenylmethan ein besonderes Potential zur visuellen Verfolgung des Reaktionsverlaufs: Durch die beiden Nitrogruppen sowie die phenyloge Struktur bildet es in Folge der Deprotonierung ein chromophores delokalisiertes π-Elektronen-System. Mit der Weiterreaktion als Nucleophil wird dieses delokalisierte π-Elektronen-System wieder zerstört. Hierbei nutzen wir das Phenylogie-Prinzip, um das Reaktionsverhalten von Nitronaten (und damit indirekt auch von Enolaten) mit einer farbgebenden Struktur zu kombinieren. Die ausgewählte Verbindung ist ein phenyloges Acetylaceton-Analogon und damit ein Analogon zu einer β-Dicarbonylverbindung mit „zwischengeschalteten“ 1,4-disubstituierten Phenylringen. Neben der Farbigkeit des Nitronat-Ions bietet dieser Molekülbau den Vorteil, dass das Edukt infolge eines höheren Molekulargewichts ein Feststoff und daher leichter handhabbar ist.
Das vormals elektrisch neutrale Edukt reagiert somit in der ersten Reaktionsstufe zu einem Ionenpaar, wodurch die Reaktionslösung elektrisch leitfähig wird. Ebenso entsteht aus dem farblosen Edukt ein blau-grünes Nitronat-Ion. Folgerichtig verschwindet die Färbung im Zuge der zweiten Reaktions-

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

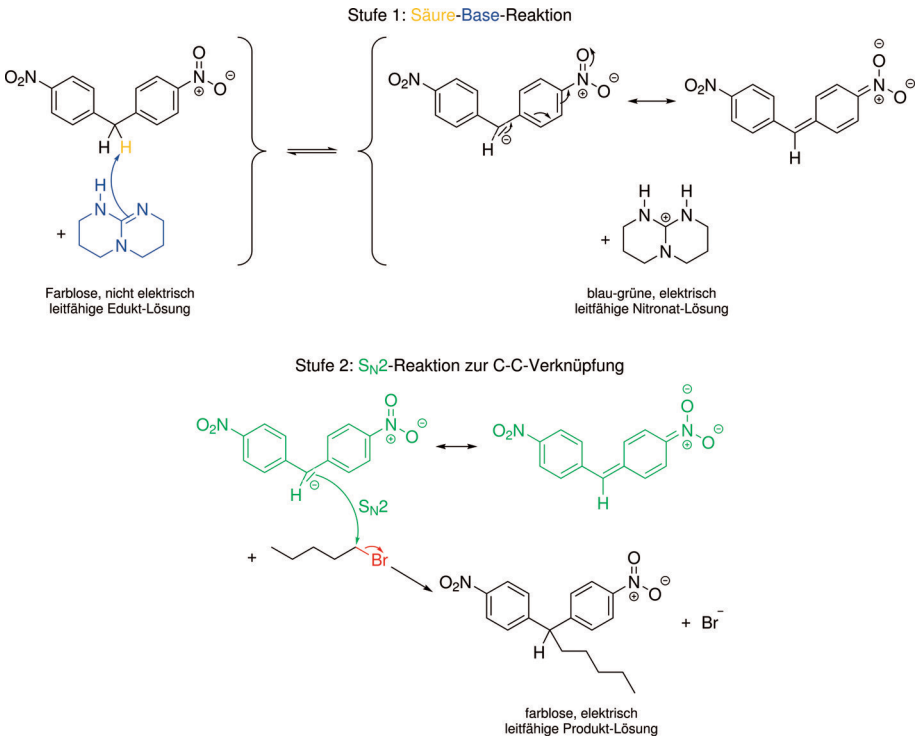


Abb. 4: Das Gesamtexperiment im Überblick: Deprotonierung von 4,4′-Dinitrodiphenylmethan mit TBD zur Erzeugung eines Nitronat-Ions und dessen Weiterreaktion mit 1-Brompentan in einer S_N2-Reaktion

stufe binnen kurzer Zeit wieder, wenn mit 1-Brompentan ein gutes Elektrophil zugegeben wird und über eine S_N2-Reaktion alle Nitronat-Ionen rasch verbraucht werden. Mit der Freisetzung von Bromid-Ionen steigt die elektrische Leitfähigkeit dabei weiter an.

Die Nebenreaktion zwischen Base und Lösungsmittel führt ebenfalls zu einer Folgereaktion mit 1-Brompentan. Durch die kombinierte Argumentation mit dem Verlauf von elektrischer Leitfähigkeit und Farbigkeit des Reaktionsgemisches kann diese jedoch hinreichend von Bildung und Verbrauch der Nitronat-Ionen abgegrenzt werden.

3. Das Experiment

Vorbemerkungen

Bei der Ausarbeitung des hier vorgestellten Experiments haben wir ein besonderes Augenmerk darauf gelegt, dass der komplexe theoretische Hintergrund der Knüpfung von C-C-Bindungen in leicht untersuchbarer und gleichzeitig robuster Weise der praktischen Ausbildung angehender Lehrkräfte zugänglich gemacht wird. Nichtsdestoweniger wurden zu allen Teilschritten ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Auf diese Weise konnten wir anhand der Hochfeldverschiebung der Ringsubstituenten die Bildung von Nitronat-Ionen in ***Stufe 1*** nachweisen. Das Auftreten zweier zusätzlicher Signale von Methylgruppen aliphatischer Reste lässt darauf schließen, dass in ***Stufe 2*** sowohl durch die Haupt- als auch durch die Nebenreaktion Substitutionsprodukte nach dem S_N2-Mechanismus gebildet werden. Damit die ggf. auftretende Nebenreaktion nicht übergangen wird, sollte zum eigentlichen Experiment eine ergänzende Blindprobe durchgeführt werden.

Bei der Durchführung des Experiments sind die gesetzlich vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einzuhalten. So sind Schutzbrille, Kittel und Handschuhe zu tragen und alle Arbeiten unter dem Abzug durchzuführen. Nach Abschluss des Experiments können alle Reaktionsgemische neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

Reaktions- und Messapparatur

Der von uns entworfene Versuchsaufbau besteht aus einem Reaktionsgefäß, einer Messeinrichtung zur Verfolgung der Leitfähigkeitsänderung sowie einem Magnetrührer mit Wasserbad zur Kontrolle der Reaktionsbedingungen (Abb. 5). Als Reaktionsgefäß haben wir eine Schliffkappe mit einem Volumen von ca. 5 mL gewählt, die es erlaubt, mit geringsten Stoff- und Lösungsmittelmengen zu arbeiten und zugleich die Reaktion gut beobachten zu können. Verschlossen wird diese mit einem Teflon-Stopfen, der zwei Edelstahl-Elektroden fasst und zusätzlich zwei Durchführungen für Kanülen bietet. In einem vereinfachten Aufbau kann dieser auch durch einen durchbohrten Gummistopfen ersetzt werden. Damit die Leiterfläche während des Experiments konstant gehalten wird, wurden die Elektroden mit Polyamid beschichtet und lediglich am unteren Ende auf einer Länge von ca. 2 mm wieder von dieser Schicht befreit. Zur quantitativen Verfolgung der Leitfähigkeitsänderung während des Reaktionsverlaufs dient eine Messeinrichtung zur Stromstärkemessung, bestehend aus einer Reihenschaltung von Elektroden, Wechselspannungsquelle und Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle sowie einem PC als Datenschreiber. Aus der gemessenen Stromstärke I kann der als Kehrwert des Ohmschen Widerstandes R definierte Leitwert G nach dem Ohmschen Gesetz berechnet werden. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit κ wäre zusätzlich eine Elektrode mit bekannter Leitergeometrie notwendig. Da sowohl I als auch G proportional zu κ sind und somit zur Beurteilung der Leitfähigkeitsänderung vollkommen ausreichen, verzichten wir auf die exakte Bestimmung von κ zu Gunsten eines vereinfachten Versuchsaufbaus. Aus demselben Grund werden alle Messungen bei Netzfrequenz von 50 Hz und nicht bei Hochfrequenz vorgenommen. Zur rechnerischen und grafischen Auswertung empfehlen wir die Nutzung einer Tabellenkalkulation.

Im alltäglichen Gebrauch haben sich für unsere Zwecke die Wechselspannungsquelle *PHYWE Power Supply/Stelltrafo*, das Digitalmultimeter *VOLTCRAFT® VC 920* inkl. mitgelieferter Software, ein handelsüblicher Laptop mit dem Betriebs-

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

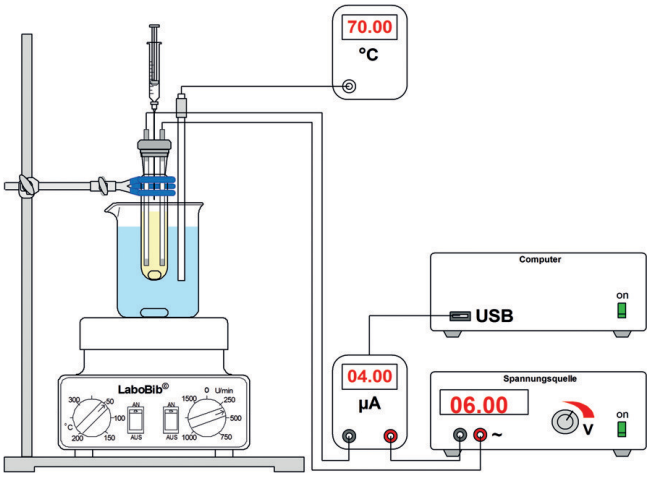


Abb. 5: Skizze des Versuchsaufbaus zur quantitativen Leitwertmessung

system *Microsoft® Windows* sowie die Tabellenkalkulation *LibreOffice Calc* bewährt.

Für die ausschließlich qualitative Verfolgung der Leitfähigkeitsänderung bietet sich das *Chemophon* [beziehbar über 18] an, das durch seine akustische Signalausgabe zudem auch blinden und sehbehinderten Menschen einen analytischen Zugang zu diesem Experiment bietet [19]. Die Ansatzgrößen haben wir von vornherein so dimensioniert, dass alle Reaktionsschritte trennscharf gegeneinander abgegrenzt werden können. So gehen mit dem Verzicht auf quantitative Messungen keine Qualitätseinbußen bei der Deutung einher.

Farbänderungen des Reaktionsgemisches können visuell verfolgt werden. Mit Hilfe eines Lichtdetektors [beziehbar über 20] kann auch dieser Effekt akustisch wahrnehmbar gemacht werden.

Versuch: Erzeugung von Nitronat-Ionen aus 4,4′-Dinitrodiphenylmethan und deren Reaktion als C-Nucleophile

Geräte und Chemikalien: Schliffkappe (NS14,5, 5 mL), Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 2 mm, 2 Bohrungen á 0,9 mm), 2 Edelstahlelektroden (15 cm, ∅ 2 mm, Polyamid-beschichtet), Magnetrührer mit Thermofühler, Magnetrührstäbchen (2 cm und 1 cm), 250-mL-Becherglas, Stativmaterial, Analysenwaage, Messkolben mit PVC-Stopfen (25 mL und 5 mL), Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, ∅ 0,9 mm)

Für quantitative Messungen: Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle, Wechselspannungsquelle (6 V), PC, Schnittstellenkabel, 3 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen

Für qualitative Messungen: Chemophon, 2 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen

Für Farbanalytik: Lichtdetektor

Acetonitril (HPLC-Qualität) (GHS02, GHS07), 4,4′-Dinitrodiphenylmethan, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD, aufbewahrt unter Argon) (GHS05), 1-Brompentan (GHS02, GHS07)

Durchführung: Bedingt durch den vergleichsweise hohen Preis von 4,4′-Dinitrodiphenylmethan haben wir Konzentrationen und Volumina aller Edukt-Lösungen bewusst gering gehalten. Daraus folgt, dass bei der Einwaage der Edukte mit sehr kleinen Mengen exakt gearbeitet werden muss. Falls dies, z.B. wegen unzureichender Genauigkeit der Waage, nicht mehr möglich ist, empfehlen wir, *nicht* die Konzentration, sondern das Ansatzvolumen zu erhöhen und überschüssige Lösung ggf. zu verwerfen. Alle Konzentrationen und Verhältnisse sind so bemessen, dass der Effekt des Versuchs und dessen zeitlicher Verlauf sehr gut zu beobachten sind. Wir empfehlen zudem, die Lösungen zeitnah anzusetzen und zu verbrauchen.

Vorbereitung: Die Edukt-Lösungen werden mit einer Konzentration von $c = 0{,}01\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$ angesetzt. Hierzu werden 12,9 mg 4,4′-Dinitrodiphenylmethan in einem 5-mL-Messkolben vorgelegt, mit Acetonitril aufgefüllt und gut geschüttelt. In gleicher Weise wird bei der Basen-Lösung verfahren, allerdings muss hier ein 25-mL-Ansatz gewählt werden, damit ein exaktes Einwiegen praktisch möglich ist. Hierzu werden 34,8 mg TBD eingesetzt.

Stufe 1: In einer Schliffkappe werden 4 mL 4,4′-Dinitrodiphenylmethan-Lösung (≙0,00004 mol) vorgelegt. Mit einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,2 mL TBD-Lösung (≙0,000002 mol) aufgezogen. Die Schliffkappe wird mit der Einheit aus Teflon-Stopfen und Edelstahl-Elektroden verschlossen und die Spritze mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche *nicht* berührt. Unter Rühren (400 rpm) wird die vorgelegte Lösung im Wasserbad auf 70 °C erhitzt. Anschließend wird die Wechselspannungsquelle eingeschaltet (6 V) und die Aufzeichnung der Stromstärke in µA mittels Digital-Multimeter und angeschlossenem PC begonnen. Nach 2 Minuten wird die Basen-Lösung eingespritzt und die Veränderung von Farbigkeit des Reaktionsgemisches und gemessener Stromstärke über einen Zeitraum von 2 Minuten beobachtet.

Stufe 2: Nach Abschluss der ersten Stufe wird das Reaktionsgemisch – ebenfalls mit einer 1-mL-Einwegspritze über die Bohrung des Teflon-Stopfens – mit 0,5 mL 1-Brompentan (≙ 0,004 mol) versetzt. Die Veränderung von Farbigkeit und gemessener Stromstärke werden für weitere 2 Minuten beobachtet.

Blindprobe: Die Blindprobe erfolgt analog zu den Stufen 1 und 2. Allerdings wird dabei die 4,4′-Dinitrodiphenylmethan-Lösung durch reines Acetonitril ersetzt, sodass kein Edukt zur Erzeugung von Kohlenstoff-Nucleophilen vorliegt.

Auswertung: Die vorgelegte 4,4′-Dinitrodiphenylmethan-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen einen Leitwert von ca. 0,7 µS auf, der im Verlauf von 2 Minuten marginal ansteigt, was wir auf die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zurückführen konnten (Abb. 6, blaue Kurve).

Wird in ***Stufe 1*** die TBD-Lösung zugespritzt, steigt der Leitwert sprunghaft auf ca. 14,6 µS an, das rund 20-fache des Ausgangswerts. Das Gemisch aus den farblosen Edukten färbt

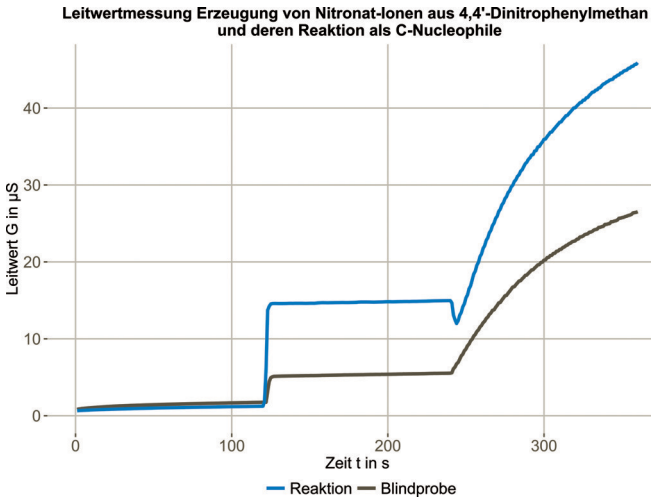


Abb. 6: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung von Reaktion und Blindprobe

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Abb. 7: Durch Nitronat-Ionen blau-grün gefärbte Lösung aus ***Stufe 1***

sich blau-grün (Abb. 7) – aus 4,4′-Dinitrodiphenylmethan wurden durch Deprotonierung elektrisch leitfähige, farbige Nitronat-Ionen gebildet. Leitwert und Farbe bleiben über einen Beobachtungszeitraum von 2 Minuten stabil.

Wird in ***Stufe 2*** ein deutlicher Überschuss an 1-Brompentan zum Reaktionsgemisch gegeben, steigt der Leitwert weiter an. Die blau-grüne Farbe geht dabei innerhalb von 2 Minuten vollständig verloren – die elektrisch leitfähigen, farbigen Nitronat-Ionen reagieren in einer S_N2-Reaktion mit 1-Brompentan ab, wobei ebenfalls leitfähige Bromid-Ionen als Abgangsgruppe freigesetzt werden.

Der außergewöhnlich hohe und über die Entfärbung hinaus andauernde Anstieg des Leitwertes lässt bereits vermuten, dass bei diesem Versuch eine Nebenreaktion auftritt. Beobachtungen über den veranschlagten Reaktionszeitraum hinaus zeigen, dass sich der Leitwert nach einigen Minuten einem Wert knapp jenseits von 60 µS asymptotisch annähert. Tatsächlich tritt eine Säure-Base-Reaktion von TBD mit Acetonitril auf, das in deprotonierter Form ebenfalls als Nucleophil reagiert.

Mit der ***Blindprobe*** kann diese Nebenreaktion nachverfolgt und durch eine integrative Deutung von Leitfähigkeit und Farbigkeit schlüssig gegenüber der Hauptreaktion abgegrenzt werden (Abb. 6, graue Kurve). So tritt bei reinem Acetonitril ebenfalls ein Anstieg des Leitwertes auf, sobald die TBD-Lösung zugegeben wird. Dieser erreicht jedoch nur ein Niveau von ca. 5,2 µS und bleibt damit deutlich unter dem der eigentlichen Reaktion – das Gleichgewicht liegt hier weiter auf Seiten der Edukte, ohne die Nitronat-Ionen fehlt ein merklicher Anteil der Ladungsträger. Wird das Reaktionsgemisch mit 1-Brompentan versetzt, folgt ebenfalls ein Anstieg des Leitwertes. Auch wenn dieser hinsichtlich Steigung und Grenzwert wiederum hinter dem der Hauptreaktion zurückbleibt, entfällt die Leitfähigkeitsänderung als ausschließliches Deutungskriterium für den Reaktionsverlauf.

Eine kombinierte Analytik aus Leitfähigkeits- und Farbänderungen lässt auch ohne aufwendige spektroskopische Methoden den logischen Schluss zu, dass in ***Stufe 1*** Nitronat-Ionen erzeugt wurden, die in ***Stufe 2*** als Nucleophil abreagieren.

Das Chemophon gibt die Leitfähigkeit der vorgelegten 4,4′-Dinitrodiphenylmethan-Lösung durch ein Klacken von ca. 3 Schlägen pro Sekunde wieder, das im Verlauf von 2 Minuten auf ca. 7 Schläge pro Sekunde ansteigt. ***Stufe 1*** führt zu einem tieffrequenten, durchgängigen Brummen, ***Stufe 2*** schließlich zu einem fortschreitenden Anstieg der Frequenz dieses Brummens. Alle Änderungen sind reproduzierbar und eindeutig wahrnehmbar. In der ***Blindprobe*** wird unter gleichen Voraussetzungen mit der Zugabe der TBD-Lösung kein Brummen, sondern nur ein deutlich davon unterscheidbares, schnelles Klacken erreicht. Erst mit der Zugabe von 1-Brompentan geht dieses in ein durchgängiges Geräusch über, dessen Frequenz ebenfalls fortschreitend ansteigt.

Der Lichtdetektor liefert für alle farblosen Lösungen ein hochfrequentes Piepen, für die blau-grüne ***Stufe 1*** dagegen ein deutlich davon unterscheidbares niederfrequentes Brummen.

4. Fazit und Ausblick

Mit dem beschriebenen Modellversuch ist uns gelungen, das Knüpfen von C-C-Bindungen auch für fachdidaktische Zwecke experimentell verfügbar zu machen. Die kombinierte Analyse von elektrischer Leitfähigkeit und Farbigkeit ermöglicht eine schlüssige Deutung aller Reaktionsschritte.

Das Enolat-basierte selektive Knüpfen von C-C-Bindungen eröffnet als Grundlage des Aufbaus komplexer funktionaler Strukturen mit Kohlenstoffgerüst einen weiträumigen Kontext, der zahlreiche Anwendungen der modernen Synthesechemie wie z. B. die gezielte Entwicklung von Medikamenten umfasst. Trotz Fehlens in schulischen Curricula stufen wir grundlegendes Wissen zu dieser Thematik als Kernkompetenz für Studierende des gymnasialen Lehramts (L3) ein.

Der gestufte Aufbau des Experiments sowie die geforderte prozessorientierte und konzeptbasierte Herangehensweise bieten die Möglichkeit, mechanistisches Problemlösen zu üben und vernetztes Konzeptwissen zu erlangen. Das dargestellte Lernangebot setzt somit dort an, wo aktuell übereinstimmend Probleme Studierender in der Organischen Chemie diagnostiziert werden. Für angehende Lehrkräfte ist dieser Professionalisierungsschritt von besonderer Relevanz, um auf ihre Rolle als Förderer „chemischen Denkens“ in angemessener Weise vorbereitet zu werden.

Aufbauend auf unsere bisherigen Arbeiten planen wir aktuell weitere neue Experimentaleinheiten zu Schlüsselthemen für diese Zielgruppe. Die konzeptbasierte Deutung und graduelle Vorhersage *komplexerer* Reaktionsmechanismen halten wir dabei für den nächsten relevanten Schritt [siehe hierzu auch 9]. Weiterführend ist die Entwicklung von Konkurrenzexperimenten vorgesehen, mittels derer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen systematisch aufgeklärt, substanziell verstanden und als Konzeptwissen anwendbar gemacht werden können.

5. Förderhinweis

Dieses Vorhaben wird aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01PL12037 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

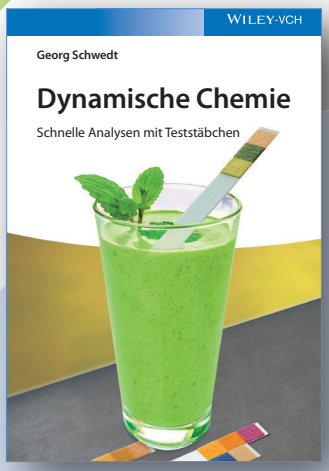
[1] Demuth, R., Ralle, B., Parchmann, I. (2005). Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. CHEMKON 12/2, 55–60.
[2] Lopez, E. J., Shavelson, R. J., Nandagopal, K., Szu, E., Penn, J. (2014). Factors Contributing to Problem-Solving Performance in First-Semester Organic Chemistry. J. Chem. Educ. 91/7, 976–981.
[3] Christian, K., Talanquer, V. (2012). Modes of reasoning in self-initiated study groups in chemistry. Chem. Educ. Res. Pract. 13/3, 286–295.
[4] Szu, E., Nandagopal, K., Shavelson, R. J., Lopez, E. J., Penn, J. H., Scharberg, M., Hill, G. W. (2011). Understanding Academic Performance in Organic Chemistry. J. Chem. Educ. 88/9, 1238–1242.
[5] DeFever, R. S., Bruce, H., Bhattacharyya, G. (2015). Mental Rolodexing: Senior Chemistry Majors' Understanding of Chemical and Physical Properties. J. Chem. Educ. 92/3, 415–426.
[6] Cruz-Ramirez de Arellano, D., Towns, M. H. (2014). Students' understanding of alkyl halide reactions in undergraduate organic chemistry. Chem. Educ. Res. Pract. 15/4, 501–515.
[7] Cartrette, D. P., Mayo, P. M. (2011). Students' understanding of acids/bases in organic chemistry contexts. Chem. Educ. Res. Pract. 12/1, 29–39.
[8] McClary, L., Talanquer, V. (2011). Heuristic Reasoning in Chemistry: Making decisions about acid strength. Int. J. Sci. Educ. 33/10, 1433–1454.
[9] Flynn, A. B., Ogilvie, W. W. (2015). Mechanisms before Reactions: A Mechanistic Approach to the Organic Chemistry Curriculum Based on Patterns of Electron Flow. J. Chem. Educ. 92/5, 803–810.

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[10] Talanquer, V., Pollard, J. (2010). Let's teach how we think instead of what we know. Chem. Educ. Res. Pract. 11/2, 74–83.
[11] Cullen, D. M. (2015). Modeling Instruction: A Learning Progression That Makes High School Chemistry More Coherent to Students. J. Chem. Educ. 92/8, 1269–1272.
[12] Posthuma-Adams, E. (2014). How the Chemistry Modeling Curriculum Engages Students in Seven Science Practices Outlined by the College Board. J. Chem. Educ. 91/9, 1284–1290.
[13] Schmitt, C., Trabert, A., Schween, M. (2016). S_N2-Konkurrenzreaktionen: Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte. PdN-ChiS 65/1, 37–42.
[14] Farrell, P. G., Fogel, P., Chatrousse, A. P., Lelièvre, J., Terrier, F. (1985). Proton Abstraction from Bis-(2,4-dinitrophenyl)methane by Methoxide Ion. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1, 51–55.
[15] Fogel, P., Farrell, P. G., Lelièvre, J., Chatrousse, A. P., Terrier, F. (1985). Solvent Dependence of the Ionization of Nitrophenylmethanes. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 5, 711–715.
[16] Stanczyk-Dunaj, M., Galezowski, W., Jarczewski, A. (2002). Potentiometric study of equilibrium acidities of some carbon acids in acetonitrile. Can. J. Chem. 80/9, 1259–1264.
[17] Lemaire, C. F., Aerts, J. J., Voccia, S., Libert, L. C., Mercier, F., Goblet, D., Plenevaux, A. R., Luxen, A. J. (2010). Fast Production of Highly Reactive No-Carrier-Added [^{18}F]Fluoride for the Labeling of Radiopharmaceuticals. Angew. Chem. Int. Ed. 49/18, 3161–3164.
[18] http://www.der-hedinger.de/produkte/ph-und-leitfaehigkeitsmessung/leitfaehigkeitsmessung/artikel/65361.html (letzter Zugriff: 12.09.2016).
[19] Otzen, C., Lehmann, L., Bauer, H. (1990). Das Chemophon – Leitfähigkeitsmessungen einmal anders. PdN-ChiS 39/7, 13–20.
[20] https://www.deutscherhilfsmittelvertrieb.de/index.php?area=1&np=4,0,0,0,0,0,0,0&nid=3682&l=&suchbegriff2=Lichtdetektor#ps55017 (letzter Zugriff: 12.09.2016).

Eingegangen am 12. November 2015
Angenommen am 12. April 2016
Online veröffentlicht am 31. Oktober 2016

Experimente mit Alltags-produkten



GEORG SCHWEDT

Dynamische Chemie

Schnelle Analysen mit Teststäbchen

2015. 198 Seiten, ca. 100 Abbildungen.
Broschur. € 24,90
ISBN: 978-3-527-33911-2

Wissen, was drin ist:
In seinem neuen Lehrbuch gibt Georg Schwedt eine Einführung in die analytische Chemie anhand von Experimenten mit Alltagsprodukten, die mit Hilfe von Indikatorstäbchen qualitativ und semi-quantitativ ausgewertet werden können.

Was passiert mit dem Sprudel im Mineralwasser, wenn man es kocht? Wieviel Vitamin C steckt in einem Apfel? Was ist in Brausetabletten alles drin? Was passiert während der Gärung?

Georg Schwedt zeigt an 131 Experimenten, wie man rasch eine Antwort erhält.

Mit geringem Aufwand, in jeder Küche und mit überall erhältlichen Produkten, sind diese Versuche durchzuführen. Als Hilfsmittel werden Indikatorstäbchen verwendet, die in kürzester Zeit eine qualitative und halb-quantitative Analyse ermöglichen.

Visit www.wiley-vch.de

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84
E-mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

4.5 Publikation 5: »ProfiWerk und PraxisLab Chemie – Hochschuldidaktische Innovationen zur kohärenten Professionalisierung angehender Gymnasiallehrkräfte im Rahmen des Projekts ProPraxis«

Dieses Kapitel zeigt am Format der Module ProfiWerk und PraxisLab Chemie, wie Studierenden die Gestaltung verständnisorientierter Lerngelegenheiten und darauf begründeter Unterrichtseinheiten in einem kohärenten Professionalisierungsprozess eröffnet werden kann. Aus den Ansprüchen an eine zeitgemäße Lehrerbildung und der Evaluation bisheriger Studienstrukturen wird die Notwendigkeit neuer Lehrkonzepte gefolgert, für die an der Philipps-Universität Marburg mit den MPM seit 2015 ein konzeptioneller und curricularer Rahmen besteht, und ein entsprechendes Lehrkonzept für den Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien vorgestellt.

Zunächst werden die Leitidee sowie die curriculare Grundstruktur der MPM erörtert und die Module ProfiWerk und PraxisLab Chemie in diese eingeordnet. Im Anschluss werden das didaktische Konzept und der Aufbau beider Module dargelegt. ProfiWerk Chemie fußt auf einem Konzept, das Meaningful Learning, Goodwins Modell zu Erklärungen und den ICC-Ansatz in der Organischen Chemie vernetzt, expliziert und zur Anwendung bringt. Das Modul wird seit 2016 jährlich in Form eines 14-wöchigen fachdidaktischen Seminars mit integriertem Laborpraktikum angeboten und umfasst die Teilschritte der Elementarisierung, Rekonstruktion und Inszenierung auf universitärer Ebene. Im Verlauf erarbeiten die Studierenden nach einer Problemeröffnung zunächst eigenständig fachgerechte Denkweisen anhand der Elementarisierung von Reaktionen in ICC-Fallvergleichen. Mit der Rekonstruktion werden diese Denkweisen zur Überführung von Fachgegenständen in Lerngegenstände angewendet, indem die Studierenden eine reaktionsmechanistische Problemstellung erst theoretisch und dann im Rahmen eines siebenwöchigen halbtätigen Laborpraktikums in Form von Schlüsselexperimenten aufarbeiten. In der Inszenierung werden diese Schlüsselexperimente durch Aufgabenformate, Versuchsvorschriften und Lernmaterialien ergänzt und zu einer verständnisorientierten Lerngelegenheit nach dem CPOE-Zyklus arrangiert. PraxisLab Chemie führt die Leitidee des doppelten Praxisverständnisses auf schulpraktischer Ebene fort, indem es Gelegenheit bietet, eigene Unterrichtseinheiten nach dem in ProfiWerk erschlossenen didaktischen Ansatz zu gestalten. Das Modul umfasst ein achtwöchiges Schulpraktikum mit einem fachdidaktischen Begleitseminar. Dessen Kern bildet eine Langzeitaufgabe, in der die Studierenden eine hospitierte Unterrichtsstunde auf der Grundlage einer verständnisorientierten Lerngelegenheit planen, durchführen und reflektieren. Über den Verlauf beider Module wird so die Brücke zwischen dem Erlernen fachgerechter Denkweisen und deren unterrichtlicher Vermittlung geschlagen.

Abschließend werden erste Ergebnisse der Evaluation vorgestellt, die dem Lehrkonzept eine grundlegende Tragfähigkeit bestätigen, und ein Ausblick auf die inhaltliche Erweiterung der Module mit der zweiten Projektphase von ProPraxis gegeben.

Das Lehrkonzept wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Michael Schween und Catharina Schmitt unter maßgeblichem Beitrag entworfen und implementiert. Unterrichtsbezogene Inhalte wurden von Dr. Beate Drechsler ergänzt. Das Manuskript wurde vollständig selbst verfasst.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

M. Schween, A. Trabert, C. Schmitt in *Kohärenz in der Lehrerbildung – Theorien, Modelle und empirische Befunde*, (Hrsg.: K. Hellmann, J. Kreutz, M. Schwichow, K. Zaki), Springer VS, Wiesbaden, **2019**, S. 183–197, DOI 10.1007/978-3-658-23940-4_12.

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature. Nachdruck mit Genehmigung.

Inhalte dieser Publikation wurden vorab auf wissenschaftlichen Tagungen vorgestellt:

Poster

A. Trabert, M. Schween, »Concepts, Cases & Construction – Entwicklung eines hochschuldidaktischen Konzepts für die Organische Chemie und dessen Implementation in die universitäre Aus- und Fortbildung von Gymnasiallehrkräften«, GFD-KOFADIS-Fachtagung, Freiburg, **2017**.

5.2 ProfiWerk und PraxisLab Chemie – Hochschuldidaktische Innovationen zur kohärenten Professionalisierung angehender Gymnasiallehrkräfte im Rahmen des Projekts ProPraxis

Michael Schween, Andreas Trabert, Catharina Schmitt
Philipps-Universität Marburg

Keywords: Organische Chemie, Lehramt an Gymnasien, doppeltes Praxisverständnis

Die Philipps-Universität Marburg begegnet den Ansprüchen an eine zeitgemäße Lehrerbildung seit 2015 mit der Weiterentwicklung des Studiengangs für das *Lehramt an Gymnasien (L3)* mit dem Projekt *ProPraxis.* Die Grundstruktur des Studiengangs besteht seither aus fünf *Marburger Praxismodulen* (MPM), die eine kohärente und praxisorientierte Professionalisierung angehender Lehrkräfte nach der Leitidee des *doppelten Praxisverständnisses* ermöglichen. Sie bieten einen integrativen Rahmen für das Studium, in den zwei Schulpraktika eingebunden sind. In einem domänenübergreifend vernetzten Professionalisierungsprozess erlernen die Studierenden die Modellierung von Inhalten *für* schulische Vermittlungsprozesse anhand fachlicher und überfachlicher Leitideen *(erste Praxis)* und deren Inszenierung *in* schulischen Vermittlungsprozessen *(zweite Praxis).* Die *erste Praxis* bewirkt Kohärenz zwischen Fachwissenschaft, Fachdidaktik und Bildungswissenschaften auf der Ebene universitären Wissens, während die *zweite Praxis* Kohärenz zwischen Fachdidaktik, Bildungswissenschaften und schulpraktischen/unterrichtlichen Erfahrungen in Orientierung am schulischen Handlungskontext schafft. Den fachspezifischen Kern des Konzepts bilden die Module *ProfiWerk* und *PraxisLab,* die den Übergang von der *ersten* zur *zweiten Praxis* beinhalten. In diesem Beitrag beschreiben wir die Etablierung dieser beiden konsekutiven Module im Fach Chemie. Wir legen den Entwurf eines didaktischen Konzepts dar, das den Ansprüchen des Studien- und Unterrichtsfachs Chemie gleichermaßen entspricht und zeigen, wie dieses in zwei universitären Seminaren mit integriertem Schulpraktikum umgesetzt werden kann.

Ausgangspunkt und Zielsetzung des Projekts ProPraxis

Die Kernaufgabe des Lehrberufs ist, Schülerinnen und Schülern systematisch verständnisvolles Lernen zu ermöglichen (Baumert & Kunter, 2006). Voraussetzung für einen verständnisorientierten, kognitiv aktivierenden und auf die individuelle Wissenskonstruktion ausgerichteten Unterricht ist die professionelle Handlungskompetenz von Lehrkräften, die wiederum eines umfangreichen Professionswissens bedarf. Dieses umfasst im Kern die Wissensbereiche *Fachwissen*, *fachdidaktisches Wissen* und *pädagogisch-psychologisches Wissen* (Baumert & Kunter, 2011a; Shulman, 1987). Die Studien COACTIV und

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature 2019
K. Hellmann et al. (Hrsg.), *Kohärenz in der Lehrerbildung*,
https://doi.org/10.1007/978-3-658-23940-4_12

TEDS-M 2008 belegen für das Fach Mathematik hohe Korrelationen zwischen Fachwissen und fachdidaktischem Wissen von Lehrkräften (Baumert & Kunter, 2011a; Blömeke, Kaiser, Döhrmann & Lehmann, 2010). Fachdidaktisches Wissen der Lehrenden wirkt sich wiederum direkt auf den Lernfortschritt der Lernenden aus, während der Einfluss des Fachwissens deutlich geringer ist (Baumert & Kunter, 2011b). Aus den Befunden qualitativer Studien folgern Baumert und Kunter (2011b), dass Fachwissen in diesem Zusammenhang jedoch insofern eine große Bedeutung zukommt, als dass es „den Entwicklungsraum des fachdidaktischen Wissens und damit auch indirekt die Unterrichtsqualität" definiert (Baumert & Kunter, 2011b, S. 185). Studien in anderen Fächern stützen diese Erkenntnisse: Auch bei Lehrkräften für Chemie (Tepner & Dollny, 2014) sowie angehenden Lehrkräften für Physik (Sorge, Kröger, Petersen & Neumann, 2017; Riese & Reinhold, 2012) und Biologie (Großschedl, Harms, Kleickmann & Glowinski, 2015) konnten Korrelationen zwischen Fachwissen und fachdidaktischem Wissen festgestellt werden. Im Fach Physik wurde zudem eine Korrelation zwischen fachdidaktischem Wissen von Lehrkräften und Leistungen der Lernenden nachgewiesen, die anteilig über die kognitive Aktivierung mediiert wird (Keller, Neumann & Fischer, 2017). Diese korrelativen Zusammenhänge deuten auf eine vernetzte Lernentwicklung in den Wissensbereichen hin und lassen erwarten, dass eine kohärente, entsprechende Zusammenhänge explizierende Aus- und Weiterbildung von Lehrkräften lernförderlich ist.

Eine kohärente Professionalisierung[1] sollte folglich konzeptionelle und strukturelle Bezüge zwischen den Säulen der Lehrerbildung zur Stärkung von Wissenserwerb, -vernetzung und -transfer schaffen und die Relevanz der einzelnen Wissensbereiche für die übergeordnete Genese professioneller Kompetenz herausstellen. Wird berücksichtigt, dass Unterricht fachspezifisch erfolgt und zugehöriges Fachwissen vorwiegend im universitären Studium erworben wird, kommt dem Studium als erster Phase der Professionalisierung eine besondere Rolle bei der Integration von Fachwissen und fachdidaktischem Wissen zu.

Evaluationen an der Philipps-Universität Marburg zeigen, dass die Kohärenz innerhalb des Studiengangs für das *Lehramt an Gymnasien (L3)* und zum anschließenden Vorbereitungsdienst bisher als gering eingeschätzt wurde. Die Befragung von Studierenden der Philipps-Universität sowie von Lehrkräften und Ausbildenden im Vorbereitungsdienst des Landes Hessen im Jahr 2003 (Philipps-Universität Marburg, 2003) belegt zwar eine hohe Qualität der fachwissenschaftlichen, dagegen eine mäßige Qualität der fachdidaktischen und bildungs-

[1] Der im Beitrag verwendete Kohärenzbegriff nimmt Bezug auf das in diesem Band beschriebene Kohärenzmodell (siehe Kap. 2 in diesem Band).

wissenschaftlichen Veranstaltungen im Studiengang. Bemängelt werden die fehlende Vernetzung von Fachwissenschaft und Fachdidaktik, ein unzureichender Anteil fachdidaktischer Lehrveranstaltungen und eine geringe Schulrelevanz fachwissenschaftlicher, fachdidaktischer und bildungswissenschaftlicher Lehre. Befragungen von Studierenden sowie von Lehrkräften im Vorbereitungsdienst[2] im Jahr 2013 (Philipps-Universität Marburg, 2013a; 2013b) bestätigen dieses Bild weitestgehend.

Die Philipps-Universität Marburg begegnet dieser Situation seit 2015 mit der Weiterentwicklung des Studiengangs im Rahmen des Projekts *ProPraxis*[3] in vorerst zehn Fächern.[4] Das Projekt beinhaltet die Etablierung einer neuen curricularen Grundstruktur aus den fünf *Marburger Praxismodulen* (MPM), die das Rückgrat eines vernetzten Studiums bilden. Ziel der MPM ist, eine Grundlage für die kohärente und praxisorientierte Professionalisierung angehender Lehrkräfte nach der Leitidee des *doppelten Praxisverständnisses* zu schaffen. Die *erste Praxis* umfasst dabei die Restrukturierung von Fachwissen zu einem konzeptuellen Verständnis unterrichtsrelevanter Fachgegenstände anhand fachlicher und überfachlicher Leitideen und den daran gebundenen Erwerb fachdidaktischen Wissens zur Modellierung dieser Inhalte *für* schulische Vermittlungsprozesse. Sie eröffnet somit Kohärenz zwischen Fachwissenschaft, Fachdidaktik und Bildungswissenschaften auf der Ebene universitären Wissens in einem maßgeblich durch das jeweilige Fach und dessen Denkweisen geprägten Handlungskontext. Die *zweite Praxis* schließt mit dem Erwerb fachdidaktischen und pädagogisch-psychologischen Wissens zur Inszenierung *in* schulischen Vermittlungsprozessen daran an und schafft Kohärenz zwischen Fachdidaktik, Bildungswissenschaften und schulpraktischen/unterrichtlichen Erfahrungen in Orientierung am schulischen Handlungskontext. Entsprechend sind die MPM anteilig in den Fachdidaktiken und den Bildungswissenschaften verortet und beinhalten zwei integrierte Schulpraktika an Kooperationsschulen. Den fachspezifischen Kern des Konzepts bilden die Module *ProfiWerk* und *PraxisLab,* die den Übergang von der *ersten* zur *zweiten Praxis* schaffen.

Im Folgenden wird die Etablierung der Module *ProfiWerk* und *PraxisLab* im Fach Chemie beschrieben. Nach einem Überblick über die Struktur der MPM legen wir die Konzeption und Durchführung beider Module dar und diskutieren

---

[2] Hierbei handelt es sich um Lehrkräfte im Vorbereitungsdienst mit mindestens anteiligem Studium an der Philipps-Universität Marburg.

[3] *ProPraxis – Gymnasiale Lehrerbildung in Marburg: professionell, praktisch, gut* ist ein Projekt der gemeinsamen *Qualitätsoffensive Lehrerbildung* von Bund und Ländern.

[4] Die Entwicklung erfolgt in der ersten Projektphase parallel zur fakultativ weiterbestehenden bisherigen Studienstruktur. An *ProPraxis* sind die Fächer Biologie, Chemie, Englisch, Erdkunde, Ethik, Geschichte, Mathematik, Philosophie, evangelische Religion und Sport beteiligt.

abschließend erste Evaluationsergebnisse, Erfahrungen aus den Lehrveranstaltungen und die zukünftige Weiterentwicklung des Konzepts.

Die Marburger Praxismodule

Die *Marburger Praxismodule* bilden seit 2015 die Grundstruktur des mit der Ersten Staatsprüfung abschließenden Studiengangs für das *Lehramt an Gymnasien*. Sie sind auf eine hohe Kohärenz untereinander und zu anderen Lehrveranstaltungen ausgerichtet und bieten einen integrativen Rahmen für das Studium. Die eingebundenen neu konzipierten Schulpraktika stärken zugleich die Vernetzung von Universität und Schule in der ersten Ausbildungsphase. Die MPM umfassen in chronologischer Reihung *PraxisStart*, *ProfiWerk Fach,*[5] *PraxisLab Fach/EGL,*[6] *ProfiWerk EGL* und *ProfiPraxis Fach* (siehe Abb. 1).

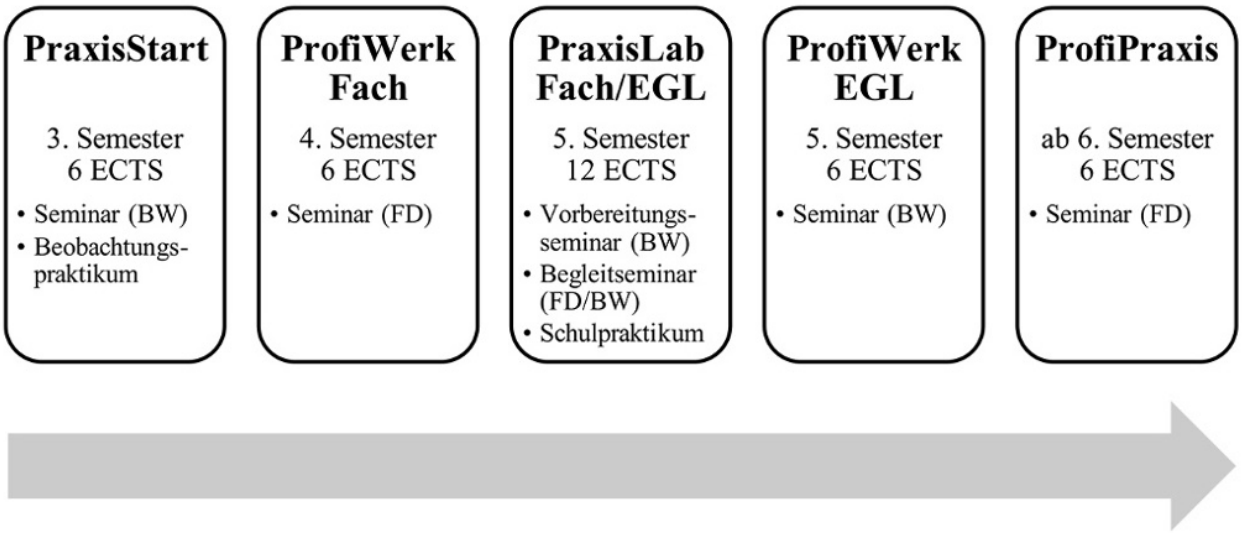


Abb. 1: Verlaufsplan der *Marburger Praxismodule*

PraxisStart sieht die Anbahnung eines reflektierten Verständnisses von Bildung, Schule und Unterricht insbesondere hinsichtlich fächerübergreifender Kompetenz- und Anforderungsprofile in einem bildungswissenschaftlichen Seminar mit

[5] Die fachspezifischen MPM werden bislang in einem der beiden Studienfächer belegt. Die Bezeichnung *Fach* bezieht sich im Fall von *ProfiWerk* und *PraxisLab* auf dieses Studienfach, im Fall von *ProfiPraxis* dagegen auf das zweite Studienfach.

[6] Die Bezeichnung *EGL* steht für das *Erziehungs- und Gesellschaftswissenschaftliche Studium für das Lehramt* und beschreibt die fachunabhängigen bildungswissenschaftlichen Anteile des Studiums.

14-tägigem Beobachtungspraktikum vor. Mit *ProfiWerk Fach, PraxisLab Fach/EGL* und *ProfiWerk EGL* folgt diesem eine vernetzte Modulkombination, innerhalb derer der Übergang von der fachdidaktischen Modellierung zur schulpraktischen Inszenierung vollzogen wird.

ProfiWerk Fach beinhaltet vorrangig die fachwissenschaftliche und fachdidaktische Professionalisierung im Rahmen der *ersten Praxis* und ist als Seminar in den Fachdidaktiken verortet. Ziel ist, exemplarisch anhand theoretischer und methodischer Leitideen ein der epistemischen Praxis des Fachs entsprechendes, übergeordnetes Systemverständnis zu entwickeln. Darauf aufbauend erfolgt die didaktische Modellierung von Fachgegenständen für schulische Vermittlungsprozesse, die in die Teilschritte *Elementarisierung, Rekonstruktion* und *Inszenierung* untergliedert ist. Die im Zuge des Modellierungsprozesses zu entwerfenden unterrichtsgeeigneten Lerngelegenheiten bilden die Schnittstelle zu *PraxisLab Fach/EGL*. *ProfiWerk Fach* stellt somit vornehmlich eine konsekutive horizontale Kohärenz zu Lehrveranstaltungen der Fachwissenschaft her, deren Inhalte restrukturiert und für fachdidaktische Zwecke verfügbar gemacht werden. Kohärenz besteht zudem innerhalb des Moduls, indem fachwissenschaftliche und fachdidaktische Inhalte integrativ diskutiert und über den Seminarverlauf Bezüge zu fachlichen Leitideen und den epistemischen Grundlagen des Fachs hergestellt werden.

PraxisLab Fach/EGL schließt im Folgesemester an *ProfiWerk Fach* an. Es dient der fachdidaktischen und pädagogisch-psychologischen Professionalisierung einschließlich schulpraktischer Erprobungsmöglichkeiten und umfasst ein bildungswissenschaftliches Vorbereitungsseminar sowie ein Schulpraktikum mit Begleitseminar in Kooperation zwischen Fachdidaktiken und Bildungswissenschaften. Ziel ist, die in *ProfiWerk Fach* auf universitärer Ebene begonnene Inszenierung von Lerngelegenheiten in der *Inszenierung* und *Reflexion* von Unterricht auf schulpraktischer Ebene fortzusetzen. Der Beobachtung von Anknüpfungspunkten an die *erste Praxis* im Unterricht folgt die aktive Unterrichtsplanung, -durchführung und -reflexion als *zweite Praxis*. *PraxisLab Fach/EGL* setzt somit nicht nur den in *ProfiWerk Fach* begonnenen Modellierungs- und Inszenierungsprozess in konsekutiver Weise fort, sondern stellt zudem konsekutive horizontale Kohärenz zu Lehrveranstaltungen aller Domänen her. Die enge Vernetzung zwischen Schulpraktikum und Seminaren ermöglicht den Studierenden die parallele Auseinandersetzung mit dem eigenen unterrichtlichen Handeln aus schulischer und universitärer Perspektive über den Modulverlauf hinweg.

ProfiWerk EGL folgt als bildungswissenschaftliches Blockseminar nach dem Ende von *PraxisLab Fach/EGL* und bildet den Abschluss des Professionalisierungsprozesses der ersten Ausbildungsphase. Es beinhaltet die überfachliche Reflexion der vorangehend erfolgten Modellierung *für* und Inszenierung *in* Ver-

mittlungsprozessen im Sinne des *doppelten Praxisverständnisses* und führt konsekutiv Wissen und Kompetenzen aus allen Modulen zusammen. *ProfiPraxis Fach* ist ein Kompensationsmodul im zweiten Studienfach und beinhaltet ein fachdidaktisches Seminar, in dem der Ansatz der MPM ähnlich zu *ProfiWerk Fach* erschlossen wird.

Das Modul ProfiWerk Chemie

ProfiWerk Chemie wird jährlich im Sommersemester als 14-wöchiges Seminar mit Laborpraktikum für bis zu zwölf Studierende[7] angeboten und von Lehrenden der Fachdidaktik, unterstützt durch Lehrkräfte im Hochschuldienst, geleitet. Die Professionalisierung führt im Rahmen des Moduls von der Restrukturierung bereits erworbenen Fachwissens zu dessen didaktischer Modellierung. Als Fachgegenstände dienen Reaktionsmechanismen und grundlegende Modellvorstellungen der Organischen Chemie, die einen inhaltlichen Schwerpunkt des Kerncurriculums der Sekundarstufe II in Hessen darstellen (Hessisches Kultusministerium, 2016). Entlang dieses Prozesses ist das Seminar in drei Phasen unterteilt (siehe Tab. 1): Der Problemeröffnung folgen als erste Phase die Elementarisierung exemplarischer Fachgegenstände und die theoretische Rekonstruktion eines ausgewählten Themas im Seminar. Die zweite Phase umfasst die laborpraktische Rekonstruktion dieses Themas zu Schlüsselexperimenten im Praktikum. In der dritten Phase werden die Ergebnisse der theoretischen und laborpraktischen Rekonstruktion in Gruppenarbeit zusammengeführt und als unterrichtsgeeignete Lerngelegenheiten inszeniert.

Das didaktische Grundkonzept für *ProfiWerk Chemie* bildet die Theorie des *Meaningful Learning* (Novak, 2002): Neues Wissen soll durch Anwendung und Vernetzung bereits erlernter Inhalte und Konzepte erschlossen und in bestehende Wissensstrukturen integriert werden. Gleichzeitig können dadurch bestehende limitierte oder fehlerhafte Konstrukte revidiert werden. *Meaningful Learning* schafft damit eine geeignete Grundlage für die Konstruktion eines kontextunabhängigen konzeptuellen Fachverständnisses. Ziel der Lehrveranstaltung ist ein fachgerechtes Vorhersagen und Erklären von Reaktionsverläufen über den Zusammenhang von Struktur und Reaktivität, das einem Verständnis von Organischer Chemie auf dem Niveau des *strukturellen Interaktionismus'* (Talanquer, 2018) entspricht. Als fachwissenschaftliches Modell für den Erkenntnisgewinn

[7] Die Teilnahme an *ProfiWerk Chemie* setzt den erfolgreichen Abschluss der Module *OC-1: Grundlagen der Organischen Chemie* und *OC-2: Organische Reaktionsmechanismen* voraus, sodass das hierfür notwendige organisch-chemische Fachwissen vorhanden ist.

dient Goodwins Modell zu Erklärungen in der Organischen Chemie (Goodwin, 2003; 2008), das Reaktionsverläufe durch konzeptgestützte Strukturbetrachtungen und daraus resultierende Annahmen zur potenziellen Energie anhand geeigneter Repräsentation erschließt. Eine fachdidaktische Strukturierungshilfe zur Einordnung und Anwendung von Konzepten bieten die *Basiskonzepte der Chemie* (Demuth, Ralle & Parchmann, 2005). Alle Fachgegenstände werden in Fallvergleichen nach dem *Inventing-with-Contrasting-Cases*-Ansatz (ICC) (Schwartz, Chase, Oppezzo & Chin, 2011) elementarisiert, innerhalb derer einzelne Parameter systematisch variiert werden. Dieses Vorgehen spiegelt die epistemische Praxis der Organischen Chemie wider und bietet zugleich didaktisches Potenzial für die Entwicklung kognitiv aktivierender Lerngelegenheiten nach dem *Compare-Predict-Observe-Explain*-Zyklus (CPOE) (Graulich & Schween, 2018). Entsprechend bildet das didaktische Konzept nicht nur den impliziten Rahmen des Moduls, sondern wird im Verlauf der Lehrveranstaltung sukzessive über die Inhalte expliziert.

Die Problemeröffnung konfrontiert die Studierenden mit der Aufgabe, Produkte ausgewählter chemischer Reaktionen vorherzusagen. Hierzu häufig intuitiv herangezogene Heuristiken und Regeln bieten einen Ansatzpunkt, um die Defizite regelbasierter Vorgehensweisen in Abgrenzung zu konzeptbasierten Problemlösungsstrategien zu diskutieren. An zwei Beispielen wird erarbeitet, dass durch Regelanwendung zwar korrekte Produkte postuliert, allerdings keine zufriedenstellenden Erklärungen zum Reaktionsverlauf geboten werden können, wie sie für die Elementarisierung notwendig sind. Nachfolgend werden die *Basiskonzepte der Chemie* (Demuth et al., 2005) und Goodwins Erklärungsmodell (2003; 2008) eingeführt sowie die konzeptbasierte Vorhersage von Reaktionsverläufen im Diskurs erschlossen und zur Elementarisierung angewendet. Dieses Vorgehen erlaubt den Studierenden, eigenes Fachwissen auf übergeordneter Ebene theoretisch zu restrukturieren und grundlegende funktionelle Zusammenhänge zu erschließen, die für spätere Rekonstruktionen leitend sein können. An S_N2-Reaktionen wird in ICC-Fallvergleichen beispielhaft erarbeitet, welchen Einfluss verschiedene Abgangsgruppen auf eine Reaktion haben, die in allen Fällen nach demselben Mechanismus verläuft, und dieser Einfluss auf Struktur- und Energieebene konzeptuell begründet. Am Beispiel der Reaktionen von Carboxylverbindungen mit Hydroxiden wird stattdessen erarbeitet, welche unterschiedlichen Funktionen ein und dasselbe Teilchen aufweisen kann und welche unterschiedlichen Mechanismen daraus resultieren. Dieses Beispiel erfordert disziplintypisches Denken in Alternativen, da zwei konkurrierende Reaktionen möglich sind, von denen die wahrscheinlichere in ICC-Fallvergleichen anhand des Erklärungsmodells schrittweise bestimmt werden muss.

Tab. 1: Verlaufsplan des Moduls *ProfiWerk Chemie*

Phase	Verlauf	Thema	Studienaufgabe
Einführung	Woche 1	– Problemeröffnung im Plenum **Beispiel 1:** Methanolyse von *tert*-Butylbromid **Beispiel 2:** S_EAr- vs. S_R-Reaktion an Toluol	– Artikel Demuth et al., 2005
Phase 1: Elementarisierung und theoretische Rekonstruktion	Woche 2	– Diskussion der Studienaufgabe – Elementarisierung im Plenum **Beispiel 3:** S_N2-Reaktionen	– Artikel Goodwin, 2008
	Woche 3	– Diskussion der Studienaufgabe – Elementarisierung im Plenum **Beispiel 4:** Reaktionen von Carboxylverbindungen	– Artikel Graulich, 2015
	Woche 4	– Diskussion der Studienaufgabe – Rekonstruktion eines Themas in Gruppenarbeit	– Artikel Bhattacharyya & Bodner, 2005
	Woche 5	– Diskussion der Studienaufgabe Rekonstruktion eines Themas in Gruppenarbeit	– Vorbereitung der laborpraktischen Rekonstruktion
Phase 2: Laborpraktische Rekonstruktion	Woche 6 bis 12	– Entwicklung und Optimierung von Schlüsselexperimenten – Entwicklung zugehöriger Versuchsvorschriften	– Dokumentation der Entwicklungsarbeit mittels Laborbuch
Phase 3: Inszenierung	Woche 13	– Zusammenführung theoretischer und laborpraktischer Entwicklungen zu unterrichtsgeeigneten Lerngelegenheiten	– Vorbereitung der Ergebnispräsentation
Abschluss	Woche 14	– Ergebnispräsentation – Seminarevaluation	

In zwei weiteren Sitzungen werden bekannte Verständnisschwierigkeiten und fehlerhafte Problemlösungs- und Erklärungsstrategien zu Reaktionsmechanismen anhand von Fachartikeln (Graulich, 2015; Bhattacharyya & Bodner, 2005) erarbeitet. Für einen ausgewählten Reaktionsmechanismus entwickeln die Studierenden durch Elementarisierung und Rekonstruktion in Gruppenarbeit Vergleichsreaktionen, anhand derer die relevanten Konzepte, z. B. die Qualität von Nucleophilen und Nucleofugen in S_N2-Reaktionen, fach- und adressatengerecht an Schülerinnen und Schüler vermittelt werden können. Zu diesen Vergleichsreaktionen planen sie entsprechende Schlüsselexperimente für Lerngelegenheiten im Unterricht. In sieben halbtägigen Praktikumseinheiten werden diese Schlüsselexperimente durch Laborarbeit praktisch rekonstruiert, für unterrichtliche Vermittlungsprozesse optimiert und um geeignete Lernmaterialien ergänzt. Mit Unterstützung der Lehrenden inszenieren die Studierenden die entwickelten Experimente und Materialien zu CPOE-Lerngelegenheiten, die als Unterrichtsbausteine für die Sekundarstufe II anschlussfähig an *PraxisLab Chemie* sind. In einer abschließenden Seminarsitzung erfolgt die Präsentation der entwickelten Lerngelegenheiten, die zugleich die Prüfungsleistung des Moduls ist.

Das Modul PraxisLab Chemie

PraxisLab Chemie schließt im Wintersemester an *ProfiWerk Chemie* als achtwöchiges Schulpraktikum im Umfang von 25 Wochenstunden[8] mit Begleitseminar an. Es wird ebenfalls von Lehrenden der Fachdidaktik und Lehrkräften im Hochschuldienst unter anteiliger Begleitung der Bildungswissenschaften geleitet.[9] Die abgeordneten Lehrkräfte übernehmen zudem die Aufgabe von Mentorinnen und Mentoren an den Schulen, sodass neben inhaltlicher auch personelle Kohärenz zu *ProfiWerk* besteht. In *PraxisLab* wird der Professionalisierungsprozess mit der Inszenierung und Reflexion von Unterricht fortgesetzt. Der fachdidaktische Ansatz wird in den schulischen Handlungskontext überführt und durch schulnahe fachdidaktische und pädagogisch-psychologische Komponenten erweitert. Das Begleitseminar umfasst entsprechend Phasen zur Beobachtung und Einordnung von Unterricht, zur Planung, Durchführung und Reflexion von Unterricht sowie zur Reflexion des Praktikums, die durch Studienaufgaben mit dem Schulpraktikum vernetzt sind (siehe Tab. 2).

---

[8] Neben Beobachtung, Planung und Durchführung von Unterricht sieht das Praktikum auch Hospitationen im zweiten Studienfach sowie die Teilnahme an außerunterrichtlichen Veranstaltungen vor.

[9] *PraxisLab* beinhaltet zudem ein bildungswissenschaftliches Vorbereitungsseminar, das in diesem Beitrag nicht näher erläutert wird.

Tab. 2: Verlaufsplan des Moduls *PraxisLab Chemie*

Phase	Verlauf	Thema	Studienaufgabe
Einführung	Woche 1	– Einführung in Richtlinien, Bestimmungen und Gefährdungsbeurteilungen für den Chemieunterricht	– Langzeitaufgabe „Planung und Durchführung einer Unterrichtsstunde mit Unterrichtsbesuch“
Phase 1: Beobachtung und Einordnung von Unterricht	Woche 2	– Repetitorium zur Elementarisierung, Rekonstruktion und Inszenierung in Anbindung an *ProfiWerk Chemie*	– Aufgabenblatt „Unterrichtsbeobachtung“
	Woche 3	– Präsentation und Diskussion der Studienaufgabe – Arbeit mit den Kerncurricula	– Aufgabenblatt „Arbeit mit den Kerncurricula“
Phase 2: Planung, Durchführung und Reflexion von Unterricht	Woche 4	– Präsentation und Diskussion der Studienaufgabe – Inhalte, Kompetenzen, Anforderungen und Operatoren	– Aufgabenblatt „Aufgabenplanung nach Anforderungsbereichen“
	Woche 5	– Präsentation und Diskussion der Studienaufgabe – Planung von Unterricht und Unterrichtsteilphasen	– Aufgabenblatt „Planung und Durchführung eigenen Unterrichts“
	Woche 6	– Präsentation und Diskussion der Studienaufgabe – Modelle, Medien, Experimente und Fachsprache	– Unterrichtsbesuche
	Woche 7	– Arbeit an individuellen Schwerpunktthemen	– Unterrichtsbesuche
Phase 3: Reflexion von *ProfiWerk* und *PraxisLab*	Woche 8	– Präsentation und Diskussion der Langzeitaufgabe	– Unterrichtsbesuche
	Woche 9	– Präsentation und Diskussion der Langzeitaufgabe – Reflexion des Professionalisierungsprozesses im Plenum	– Vorbereitung der fächerübergreifenden Abschlusssitzung
Abschluss	Sondertermin	– Präsentation des fachspezifischen Professionalisierungsprozesses in einer fächerübergreifenden Abschlusssitzung – Seminarevaluation	– Anfertigung des Portfolios

Zum Praktikumsbeginn werden die Studierenden in organisatorische und rechtliche Rahmenbedingungen der Institution Schule eingeführt. Zudem erhalten sie die Langzeitaufgabe, eine Unterrichtsstunde zu planen und durchzuführen, die von den Hochschullehrenden besucht wird. In diese sollen die in *ProfiWerk* entwickelten CPOE-Lerngelegenheiten oder alternative, nach derselben Vorgehensweise neu entworfene Lerngelegenheiten eingebunden werden. Die erste Phase von *PraxisLab Chemie* knüpft mit einem Repetitorium zum fachdidaktischen Ansatz an *ProfiWerk Chemie* an und wird um die Beobachtung von Unterricht aus diesem Blickwinkel ergänzt. Die Ergebnisse dieser Beobachtung fließen in der zweiten Phase in die vertiefte Auseinandersetzung mit den Inhalten der Kerncurricula ein. Darauf aufbauend erwerben die Studierenden schrittweise Kompetenzen zur Planung, Durchführung und Reflexion von Unterricht, die durch Studienaufgaben im Praktikum erprobt werden. Im Seminar wird die Professionalisierung mit der durch Fachliteratur unterstützten Arbeit an Schwerpunktthemen strukturiert begleitet. Diese führt von der Einführung der Kompetenz- und Anforderungsbereiche über Methoden der Unterrichtsplanung zu fachspezifischen Modellen, Medien, Experimenten und Fachsprache im Chemieunterricht. Das Seminar bietet in dieser Phase Raum für individuelle Schwerpunktthemen, die sich aus dem unmittelbaren Bedarf für das Praktikum ergeben.[10] Am Ende dieser Phase finden Unterrichtsbesuche durch die Hochschullehrenden zu der zu Anfang vergebenen Langzeitaufgabe statt. Die dritte Phase beinhaltet die Präsentation der zur Langzeitaufgabe selbst durchgeführten Unterrichtsstunden im Begleitseminar, an die sich die Reflexion des individuellen Professionalisierungsprozesses im Rahmen von *ProfiWerk* und *PraxisLab* auf Fachebene anschließt. Die Ergebnisse dieser Phase bilden die Grundlage für die Präsentation des fachspezifischen Ansatzes in fächerübergreifenden Abschlusssitzungen,[11] die durch Lehrende der Fachdidaktiken und Bildungswissenschaften geleitet werden und der Reflexion auf übergeordneter Ebene dienen. Als Dokumentation der Lern- und Erfahrungsprozesse zur *ersten* und *zweiten Praxis* fertigen die Studierenden ein Portfolio an, das die Prüfungsleistung des Moduls bildet.

---

[10] Als individuelle Schwerpunktthemen wurden bisher Classroom Management, Lernen mit Aufgaben, Differenzierung und gestufte Lernhilfen sowie Leistungsmotivation gewählt.

[11] Hierzu werden mehrere Abschlusssitzungen angeboten, auf die Studierende aller Fächer nach Praktikumsschulen verteilt werden, sodass pro Veranstaltung mindestens fünf Fächer repräsentiert sind.

Evaluation

Die Etablierung der MPM wird projektintern mit einer formativen und summativen Evaluation begleitet. Die formative Evaluation zeigt bisher fächerübergreifend eine gute bis sehr gute allgemeine Bewertung der Module, die für *ProfiWerk Fach* besonders positiv ausfällt. Erste Ergebnisse der summativen Evaluation belegen eine Steigerung wahrgenommener Kompetenz über den Längsschnitt in den Bereichen *Selbstkonzept zum Professionswissen* und *fachdidaktische Kompetenz* (Stellmacher, Wiemer & Neudenberger, 2017).[12]

Im Fach Chemie zeigt die formative Evaluation, dass die Qualität des Seminars im Modul *ProfiWerk* als sehr hoch bewertet wird. Zugleich werden hohe bis sehr hohe Zustimmungswerte bezüglich der wahrgenommenen Verbesserung fachspezifischer Kompetenzen erreicht. Die Ergebnisse für das Begleitseminar im Modul *PraxisLab* fallen ebenfalls positiv, wenn auch weniger gut als für *ProfiWerk* aus.[13] In der Durchführung hat sich das Konzept beider Module als für eine kohärente Professionalisierung tragfähig erwiesen, wozu insbesondere die sehr gute Anschlussfähigkeit der Inhalte aus *ProfiWerk* an *PraxisLab* sowie die hohe personelle Kohärenz beigetragen haben.

Fazit und Ausblick

In der ersten Förderphase von *ProPraxis* konnte mit den MPM eine geeignete Studienstruktur zur kohärenten und praxisorientierten Professionalisierung angehender Lehrkräfte für vorerst zehn Fächer geschaffen werden. Für das Fach Chemie wurde mit der konsekutiven Modulkombination aus *ProfiWerk* und *PraxisLab Chemie* ein inhaltlich und personell kohärentes Konzept erfolgreich umgesetzt, das Studierenden einen fachgerechten Ansatz zur fachdidaktischen Modellierung und schulpraktischen Inszenierung chemischer Fachgegenstände auf der Grundlage des *Meaningful Learning* eröffnet.

---

[12] Die Evaluation erfolgt zentral durch das *Referat Evaluation* anhand fragebogengestützter subjektiver Bewertungen. Die formative Evaluation umfasst eine allgemeine Bewertung sowie fachspezifische Skalen zur *fachwissenschaftlichen Kompetenz, fachdidaktischen Modellierungskompetenz* und *Kompetenz zur Reflexion fachlicher Inhalte anhand fachbezogener Schlüssel- bzw. Basiskonzepte*. Die summative Evaluation umfasst Skalen zur *Entwicklung des Selbstkonzepts zum Professionswissen, motivationalen Aspekten, Überzeugungen und Werthaltungen* und *fachdidaktischer Kompetenz*.

[13] Hierzu muss angemerkt werden, dass das Konzept zu *ProfiWerk Chemie* bereits seit 2014 entwickelt und erprobt wird, während *PraxisLab Chemie* 2017 erstmals umgesetzt wurde. Entsprechend wird insbesondere *PraxisLab* auf der Grundlage bisheriger Ergebnisse weiter optimiert werden.

Für die zweite Förderphase von *ProPraxis* ab 2019 ist die vollständige Ablösung der bisherigen Studienstruktur für alle 20 grundständigen Studienfächer des Lehramts an Gymnasien geplant. Das Curriculum wird um ein *ProfiWerk* im zweiten Studienfach anstelle von *ProfiPraxis* ergänzt, dem ein *PraxisLab* folgt, das beide Studienfächer gleichwertig beinhaltet. Fächerübergreifend sind *Inklusion* und *Digitalisierung* Entwicklungsschwerpunkte. Im Fach Chemie werden die bisher vorwiegend der Organischen Chemie entstammenden und auf die Sekundarstufe II ausgerichteten Fachgegenstände zukünftig um Inhalte der Allgemeinen und Anorganischen Chemie erweitert, die anschlussfähig an die Sekundarstufe I sind. Zudem werden *ProfiWerk* und *PraxisLab Chemie* um Aspekte der Inklusion ergänzt, die in der stark visuell ausgerichteten Chemie vorrangig Themen der Blinden- und Sehbehindertendidaktik einschließlich eines barrierefreien Zugangs zu Repräsentationen und Daten betreffen.

Dank

Für ihre Unterstützung bei der Konzeption und Durchführung von *ProfiWerk* und *PraxisLab Chemie* danken wir Frau Dr. Beate Drechsler und Frau Silke Wagner.

Förderhinweis

Das diesem Artikel zugrundeliegende Vorhaben wird im Rahmen der gemeinsamen „Qualitätsoffensive Lehrerbildung“ von Bund und Ländern mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01JA1504 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

Baumert, J. & Kunter, M. (2006). Stichwort: Professionelle Kompetenz von Lehrkräften. *Zeitschrift für Erziehungswissenschaft, 9*(4), 469–520.

Baumert, J. & Kunter, M. (2011a). Das Kompetenzmodell von COACTIV. In M. Kunter, J. Baumert, W. Blum, U. Klusmann, S. Krauss, & M. Neubrand (Hrsg.), *Professionelle Kompetenz von Lehrkräften: Ergebnisse des Forschungsprogramms COACTIV* (S. 29–53). Münster: Waxmann.

Baumert, J. & Kunter, M. (2011b). Das mathematikspezifische Wissen von Lehrkräften, kognitive Aktivierung im Unterricht und Lernfortschritte von Schülerinnen und Schülern. In M. Kunter, J. Baumert, W. Blum, U. Klusmann, S. Krauss, & M. Neubrand (Hrsg.), *Professionelle Kompetenz von Lehrkräften: Ergebnisse des Forschungsprogramms COACTIV* (S. 163–192). Münster: Waxmann.

Bhattacharyya, G. & Bodner, G. M. (2005). "It gets me to the product": How students propose organic mechanisms. *Journal of Chemical Education, 82,* 1402–1407.

Blömeke, S., Kaiser, G., Döhrmann, M., & Lehmann, R. (2010). Mathematisches und mathematikdidaktisches Wissen angehender Sekundarstufen-I-Lehrkräfte im internationalen Vergleich. In S. Blömeke, G. Kaiser, & R. Lehmann (Hrsg.), *TEDS-M 2008: Professionelle Kompetenz und Lerngelegenheiten angehender Mathematiklehrkräfte für die Sekundarstufe I im internationalen Vergleich* (S. 197–238). Münster: Waxmann.

Demuth, R., Ralle, B., & Parchmann, I. (2005). Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. *CHEMKON, 12,* 55–60.

Goodwin, W. M. (2003). Explanation in organic chemistry. *Annals of the New York Academy of Sciences, 988,* 141–153.

Goodwin, W. M. (2008). Structural formulas and explanation in organic chemistry. *Foundations of Chemistry, 10,* 117–127.

Graulich, N. (2015). The tip of the iceberg in organic chemistry classes: How do students deal with the invisible? *Chemistry Education Research and Practice, 16,* 9–21.

Graulich, N. & Schween, M. (2018). Concept-oriented task design: Making purposeful case comparisons in organic chemistry. *Journal of Chemical Education, 95,* 376–383.

Großschedl, J., Harms, U., Kleickmann, T., & Glowinski, I. (2015). Preservice biology teachers' professional knowledge: Structure and learning opportunities. *Journal of Science Teacher Education, 26,* 291–318.

Hessisches Kultusministerium (Hrsg.) (2016). *Kerncurriculum gymnasiale Oberstufe Chemie.* Wiesbaden.

Keller, M. M., Neumann, K., & Fischer, H. E. (2017). The impact of physics teachers' pedagogical content knowledge and motivation on students' achievement and interest. *Journal of Research in Science Teaching, 54,* 586–614.

Novak, J. D. (2002). Meaningful learning: The essential factor for conceptual change in limited or inappropriate propositional hierarchies leading to empowerment of learners. *Science Education, 86,* 548–571.

Philipps-Universität Marburg, Ständige Kommission für Lehrerausbildung (Hrsg.) (2003). *Ergebnisse der Befragungen von L3-Studierenden, ReferendarInnen und Ausbildenden im Referendariat, Dez. 2002 bis März 2003.* Abgerufen am 1. Juli 2018 von https://www.staff.uni-marburg.de/~z-phylog/L3/

Philipps-Universität Marburg, Zentrum für Lehrerbildung (Hrsg.) (2013a). *Evaluation des Lehramtsstudiums an der Philipps-Universität Marburg.* Abgerufen am 1. Juli 2018 von https://www.uni-marburg.de/de/zfl/downloads/evaluation/20131106laonlinebefragung2013.pdf/

Philipps-Universität Marburg, Zentrum für Lehrerbildung (Hrsg.) (2013b). *Standardbericht der Befragung zum Lehramtsstudium L3.* Abgerufen am 1. Juli 2018 von https://www.uni-marburg.de/de/zfl/downloads/evaluation/20131111onlinebefragunglivs.pdf

Riese, J. & Reinhold, P. (2012). Die professionelle Kompetenz angehender Physiklehrkräfte in verschiedenen Ausbildungsformen: Empirische Hinweise für eine Verbesserung des Lehramtsstudiums. *Zeitschrift für Erziehungswissenschaft, 15,* 111–143.

Schwartz, D. L., Chase, C. C., Oppezzo, M. A., & Chin, D. B. (2011). Practicing versus inventing with contrasting cases: The effects of telling first on learning and transfer. *Journal of Educational Psychology, 103,* 759–775.

Shulman, L. S. (1987). Knowledge and teaching: Foundations of the new reform. *Harvard Educational Review, 57,* 1–23.

Sorge, S., Kröger, J., Petersen, S., & Neumann, K. (2017). Structure and development of pre-service physics teachers' professional knowledge. *International Journal of Science Education.*

Stellmacher, J., Wiemer, M. T., & Neudenberger, S. (2017). *Evaluation zum Projekt ProPraxis im Rahmen der Qualitätsoffensive Lehrerbildung an der Philipps-Universität Marburg. Berichtszeitraum: 06.2015 bis 09.2017.* Abgerufen am 1. Juli 2018 von https://www.uni-

marburg.de/administration/verwaltung/stab/qualitaetsoffensive-lehrerbildung/download/2017-12-14-evaluationsbericht-propraxis.pdf

Talanquer, V. (2018). Progressions in reasoning about structure–property relationships. *Chemistry Education Research and Practice, Advance Article.*

Tepner, O. & Dollny, S. (2014). Measuring chemistry teachers' content knowledge: Is it correlated to pedagogical content knowledge? In C. Bruguière, A. Tiberghien, & P. Clément (Hrsg.), *Topics and Trends in Current Science Education. 9th ESERA Conference Selected Contributions* (S. 243–254). Dordrecht: Springer Netherlands.

5 Ergebnisse weiterer Forschungsaktivitäten

Einhergehend mit der in Kapitel 4 aufgeführten Forschung zur Promotionsleistung erfolgte die Mitarbeit an der Entwicklung von zwei Lerngelegenheiten zum Reaktionsmechanismus der S_N2-Reaktion und dem Konzept der Nucleophilie und Nucleofugie sowie zum übergeordneten Konzept sterischer Hinderung. Die Forschungsergebnisse sind in zwei wissenschaftlichen Publikationen dargelegt, die jedoch keinen Teil der Promotionsleistung bilden.

Publikation 6 beschreibt die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der S_N2-Reaktion und dem zugehörigen Konzept der Nucleophilie und Nucleofugie. Sie zeigt, wie in zwei Reaktionssystemen anhand der Reaktionen von Triphenylphosphan mit 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Iodpentan sowie von Triphenylphosphan, Triphenylamin, Diphenylthioether und Diphenylether mit 1-Iodpentan die Qualität von Abgangsgruppen und Nucleophilen differenziert beurteilt werden kann.

Publikation 7 beschreibt die Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept sterischer Hinderung und zeigt, wie der Einfluss sterischer Hinderung auf den Verlauf von S_N2-Reaktionen in einem Reaktionssystem anhand der Reaktionen 1-Brombutan, 2-Brombutan, 1-Iodbutan und 2-Iodbutan mit Triphenylphosphan erschlossen werden kann. Für den Zugang zu Informationen über den Reaktionsverlauf wird die für die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse entwickelte Reaktions- und Messapparatur verwendet.

5.1 Publikation 6: »S_N2-Konkurrenzreaktionen: Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte«

Der Entwurf der Lerngelegenheit wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Michael Schween und Catharina Schmitt unter anteiligem Beitrag entwickelt. Detailkonzeption, Realisierung, Vermessung und NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionssystems erfolgten überwiegend durch Catharina Schmitt. Die individuelle Leistung umfasst die anteilige Detailkonzeption, Realisierung und Vermessung des Reaktionssystems.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

C. Schmitt, A. Trabert, M. Schween, »S_N2-Konkurrenzreaktionen: Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte«, *PdN-ChiS* **2016**, *65*, 37–42.

© Friedrich Verlag GmbH. Nachdruck mit Genehmigung.

S_N2-Konkurrenzreaktionen

Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte

C. Schmitt, A. Trabert, M. Schween

Welche didaktischen Chancen für die Entwicklung mechanistisch-molekularen Denkens und Konzeptwissens bieten S_N2-Reaktionen? Der folgende Artikel möchte Antworten auf diese Frage liefern – mit neuen, an Basiskonzepten geerdeten Konkurrenzexperimenten.

Stichwörter: *S_N2-Reaktion, Basiskonzepte, Nucleophilie, Abgangsgruppen, Konkurrenzreaktionen*

1 Einleitung

Die Organische Chemie verfolgt bekanntermaßen zwei große Syntheseziele, um neue Stoffe mit neuen Eigenschaften zu erzeugen: den Aufbau von Kohlenstoffgerüsten sowie die Transformation funktioneller Gruppen. Eine der mechanistisch einfachsten Reaktionen bezüglich beider Ziele ist die bimolekulare nucleophile Substitution an gesättigten Kohlenstoffatomen (kurz *S_N2-Reaktion*): Ein *Nucleophil* attackiert in einer *einstufigen* Reaktion ein tetrahedrales *elektrophiles* Kohlenstoffzentrum unter Ausbildung einer neuen σ-Bindung, wobei zugleich die σ-Bindung des elektrophilen Zentrums zu einer Abgangsgruppe (bzw. *Nucleofug*) gebrochen wird. Nicht nur wegen des über S_N2-Reaktionen zugänglichen enormen Spektrums an Stoffklassen ist dieser Reaktionstypus ohne Zweifel ein überaus ertragreiches Thema für Lernende.

2 Fach: Didaktik zu S_N2-Reaktionen – Grundsätzliches

Das aus fachlicher Sicht hoch interessante an S_N2-Reaktionen – die Möglichkeit der Umwandlung von Stoffen mit funktionellen Gruppen in eine große Zahl von Stoffen mit anderen funktionellen Gruppen und anderen Eigenschaften in nur einem Reaktionsschritt – ist zugleich die Stärke dieser Reaktion aus fachdidaktischer Sicht. Der Blick der Lernenden kann sich auf die Interaktion weniger Teilchen konzentrieren: ein *Nucleophil* **Y**, ausgewiesen durch mindestens ein freies Elektronenpaar an einem Nichtmetallatom (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Selen sowie Fluor, Chlor, Brom und Iod), welches zur Ausbildung einer σ-Bindung geeignet ist und ein elektrophiles Kohlenstoffzentrum, an das eine so genannte *Abgangsgruppe* **X** gebunden ist, die wiederum keine starke Base bilden darf. Das Nucleophil verdrängt („substituiert") die Abgangsgruppe durch Rückseitenangriff (Angriff auf das $\sigma^*_{C\text{-}X}$-Orbital). Dabei wird ein aktivierter Komplex durchlaufen, in dem das Nucleophil noch nicht vollständig an das Elektrophil gebunden ist, die Abgangsgruppe hingegen noch nicht vollständig abgelöst ist. Das zentrale Kohlenstoffatom ist dadurch fünffach koordiniert und wegen der damit verbundenen starken sterischen Interaktion der Substituenten besonders energiereich (Abb. 1).

Die Gründe für das Eintreten dieser Reaktion sind energetische: Eine vergleichsweise stärkere Y-C-Bindung wird gebildet, eine schwächere C-X-Bindung zugleich gelöst, sodass insgesamt Energie frei wird. Eine Rückreaktion ist nur dann möglich, wenn sowohl die Bindung zur Abgangsgruppe als auch die sich bildende neue Bindung *schwache* Bindungen (u. U. sogar vom selben Typ) und die Aktivierungsenergien in beide Richtungen vergleichsweise niedrig sind. Wenn z. B. **Y** ein Iodid-Ion und zugleich **X** im Edukt ein Iod-Atom ist, setzt die S_N2-Reaktion mit Iodid als Nucleophil auch ein Iodid-Ion als Abgangsgruppe frei, welches seinerseits nun selbst als Nucleophil in Erscheinung treten kann. Nachweisbar ist dies z. B. dadurch, dass ein chirales Iod-Alkan in einer Lösung mit Iodid-Ionen mehr oder weniger schnell racemisiert.

In Begrifflichkeiten der Basiskonzepte findet bei S_N2-Reaktionen die Wechselwirkung eines Elektronenpaar-*Donors* mit einem Elektronenpaar-*Akzeptor* statt [1]. Das ist aus didaktischer Sicht sehr bedeutsam, erlaubt es doch die Möglichkeit der Anknüpfung an Bekanntes, indem das allgemeine Prinzip einer Lewis-Base/Lewis-Säure-Reaktion hier erweitert wird [2]. Zudem besteht wie bei kaum einem anderen Reaktionsmechanismus die Möglichkeit, Grundbegriffe der Reaktionskinetik und Thermodynamik und in diesem Zusammenhang qualitative Energiediagramme einzuführen: *Edukt(e)*, *Übergangszustand* (bzw. *„Aktivierter Komplex"*), *Produkt(e)* sowie *Aktivierungsenergie* und *Reaktionsenergie* sind hier die wichtigen Fachbegriffe, mit denen auch Energiediagramme beschrieben werden. Anhand von Energieprofilen lässt sich gut der Sachverhalt veranschaulichen, dass es schnelle S_N2-Reaktionen mit guten Nucleophilen und guten Abgangsgruppen gibt und ebenso langsame mit tendenziell schlechteren Nucleophilen und schlechteren Abgangsgruppen.

Weitergehende fachliche Betrachtungen wie z. B. zur räumlichen Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms (primär vs. sekundär vs. tertiär) im aktivierten Komplex und der Bedeutung des Lösungsmittels spielen im Unterricht sicher auch eine Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Aspekte jedoch ebenso ausge-

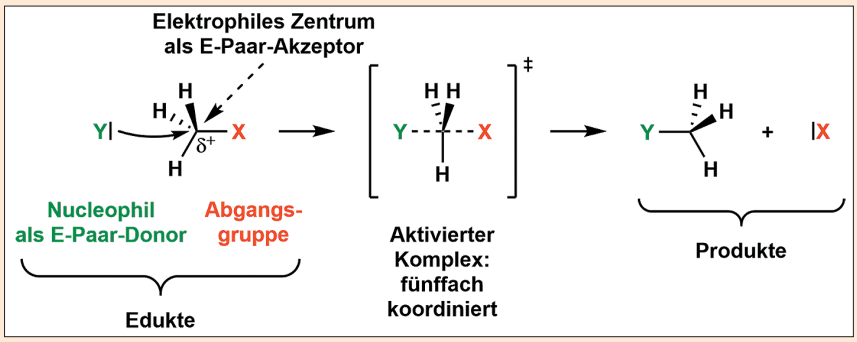


Abb. 1: Schematischer Verlauf einer S_N2-Reaktion.

ChiS_2015_1_65.indd 37 20.12.15 12:29

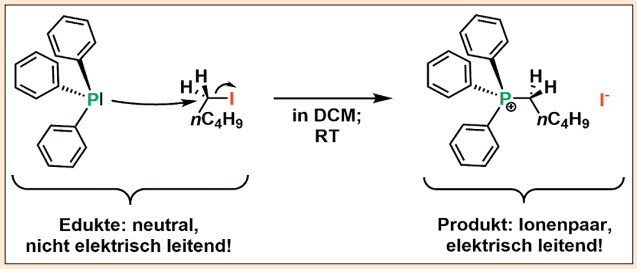
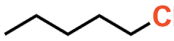
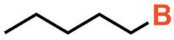
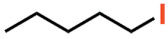


Abb. 2: Ionenpaar-Bildung ermöglicht die Beobachtung einer nucleophilen Substitutionsreaktion durch Leitfähigkeitsmessungen.

	Vergleich innerhalb der 7. Hauptgruppe
3. Periode	$Ph_3\overline{P}$ +  Cl
4. Periode	$Ph_3\overline{P}$ +  Br
5. Periode	$Ph_3\overline{P}$ +  I

Tab. 1: Konkurrenzexperiment zur Bestimmung der relativen Abgangsgruppenqualitäten von Halogenid-Ionen.

klammert bleiben wie der experimentelle Nachweis der Bimolekularität oder der Inversion der absoluten Konfiguration („Walden-Umkehr“).

3 Fach:Didaktik: Substitutionsreaktionen nachweisen; gute und schlechte Nucleophile, gute und schlechte Abgangsgruppen durch Konkurrenzexperimente unterscheiden

Aus fachdidaktischer Sicht sind mit dem Thema *Nucleophile Substitutionsreaktionen* drei Grundfragen verbunden, zu denen neue Schlüsselexperimente zu entwickeln sind: Erstens ist es von Interesse, wie das Eintreten einer Substitutionsreaktion bzw. ihr Voranschreiten mit schulischen Mitteln überhaupt zu beobachten ist. Zweitens besteht die Frage, was *Nucleophilie* genau meint, und wie man die Nucleophilie zweier Teilchen im Vergleich zueinander messen kann [3]. Drittens sollte erarbeitet werden können, wie man die Qualität von Abgangsgruppen im Vergleich zueinander bestimmen kann. Eng verbunden sind diese Fragen mit den oben genannten Basiskonzepten der Organischen Chemie, und sie sollten daher auch mit Bezug auf diese in der Verschränkung von Experiment und Theorie beantwortet werden.

3.1 Substitutionsreaktionen beobachten

Zur Beobachtung einer nucleophilen Substitutionsreaktion eines Nucleophils mit einem Elektrophil, beispielsweise eines Alkoholats mit einem primären Halogenalkan (bei einer Williamson´schen Ethersynthese), sind verschiedene Methoden denkbar. Zum einen könnte der Verbrauch des eingesetzten Nucleophils (Alkoholat) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Das ist mit schulischen Mitteln nach unserer Einschätzung direkt allerdings nicht möglich, sondern nur über Umwege (ggf. durch (Teil-)Hydrolyse der Reaktionsmischung zu Hydroxid und vergleichende pH-Wert-Bestimmung). Auch vorstellbar, allerdings ebenfalls sehr aufwändig ist die Bestimmung der Konzentration entstehender Halogenid-Ionen (als Nebenprodukt) durch wässriges Ausschütteln, Fällung als Silberhalogenid und anschließende gravimetrische Bestimmung. Beide aufwändigen Vorgehensweisen erlaubten, selbst wenn sie sauber durchgeführt werden könnten, nur die Bestimmung des Reaktionsumsatzes zu einem bestimmten Zeitpunkt, wären also keine kontinuierlichen Verfahren.

Unser experimenteller Ansatz beinhaltet hingegen eine andere Form des „Monitorings“: Mit Triphenylphosphan als neutralem, sehr gutem Nucleophil und 1-Iodpentan als Elektrophil werden gezielt *nicht* geladene Edukte eingesetzt, die bei Eintreten einer S_N-Reaktion ein Ionenpaar bilden (Abb. 2). Dadurch sollte die Reaktionslösung im Verlauf der Reaktion zunehmend elektrisch leitfähig werden, was mit einem Ampèremeter oder akustisch mit einem Chemophon einfach und kontinuierlich messbar sein sollte. Nach wässrigem Ausschütteln kann auch zusätzlich noch der qualitative Nachweis von Iodid durchgeführt werden, der belegt, dass Iodid als „Abgangsgruppe“ aus 1-Iodpentan „ausgetreten“ ist.

3.2 Wer geht schneller? Konkurrenzreaktionen durchführen!

Sachlich sollte sich hinsichtlich der Abgangsgruppenqualität eine inverse Korrelation zur Basizität der Teilchen messen lassen, womit auch hier Bezug genommen würde auf Basiskonzepte der Chemie. Zum einen ist mit Lernenden zu thematisieren, dass starke Basen wie z. B. Hydroxid-Ionen immer „Hochenergieteilchen“ sind, ihr Entstehen mithin energetisch ungünstig bis unmöglich ist und demzufolge starke Basen immer schlechte Abgangsgruppen sein sollten. Zum anderen sind auf atomarer bzw. molekularer Ebene Überlegungen dazu anzustellen, welche Größen überhaupt dafür verantwortlich sind, dass ein Teilchen eine starke oder schwache Base ist.

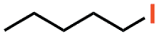
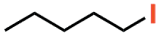
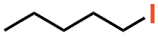
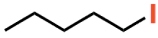
Für die *Messung* von Abgangsgruppenqualitäten im Vergleich zueinander gilt ähnliches wie für Nucleophile: Alle übrigen Reaktionsparameter zweier Konkurrenzreaktionen sind konstant zu halten und eben nur die Art der Abgangsgruppe zu variieren. Unsere Wahl fiel wiederum auf Triphenylphosphan als Nucleophil sowie 1-Chlorpentan, 1-Brompentan und 1-Iodpentan als Elektrophile (Tab. 1), die Chlorid, Bromid und Iodid als Abgangsgruppen unterschiedlich rasch freisetzen sollten.

3.3 Wer gibt schneller? Konkurrenzreaktionen durchführen!

Da Nucleophilie die Fähigkeit kennzeichnet, einem Bindungspartner ein vormals „freies“ Elektronenpaar zwecks Bildung einer gemeinsamen Bindung *rasch* zur Verfügung stellen zu können, spielt naturgemäß eine entscheidende Rolle, um welche Atomsorte es sich beim eigentlichen nucleophilen Zentrum handelt. In zweiter Hinsicht ist von Bedeutung, an welche Bindungspartner ggf. das nucleophile Zentrum im Nucleophil noch gebunden ist. Um experimentell herauszufinden, welches von zwei Nucleophilen Y1 oder Y2 unter gegebenen oder zu wählenden Bedingungen das bessere Nucleophil ist, muss man beide in parallelen Experimenten (in der Schule) oder innerhalb desselben Experiments (in der Forschung möglich) denselben Reaktionsbedingungen aussetzen. Das bessere Nucleophil ist dann immer dasjenige, welches unter diesen Bedingungen *schneller* Produkt liefert. Zu beachten ist, dass eine vergleichende Aussage zur Qualität von Nucleophilen sich streng genommen immer nur auf genau das gewählte System (Elektrophil, Lösungsmittel) beziehen kann, auch wenn es natürlich allgemeine Kriterien und Trends zur Güte von Nucleophilen gibt. Bei der Größe „Nucleophilie“ redet man demnach über *Reaktionsgeschwindigkeit*, Nucleophilie ist also eine *kinetische* Größe.

Besonders bei einem Konkurrenzexperiment bietet es sich an, die oben skizzierte Beobachtungsmethode anzuwenden und die unterschiedlich schnell zunehmenden elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen

ChiS_2015_1_65.indd 38 20.12.15 12:29

	Vergleich innerhalb der 5. Hauptgruppe	Vergleich innerhalb der 6. Hauptgruppe
Vergleich innerhalb der 2. Periode	$Ph_3\overline{N}$ + 	Ph_2O + 
Vergleich innerhalb der 3. Periode	$Ph_3\overline{P}$ + 	Ph_2S + 

Tab. 2: Konkurrenzexperimente zur Ermittlung von Gruppen- und Perioden-Tendenzen hinsichtlich der Nucleophilie analoger Teilchen.

mittels Ampèremeter oder Chemophon zu beobachten. Bei der Auswahl der Nucleophile ist es sinnvoll, solche miteinander zu vergleichen, die innerhalb derselben *Gruppe* oder aber derselben *Periode* im Periodensystem stehen, um die messbaren Nucleophilie-Unterschiede mit atomaren oder molekularen Parametern wie Elektronegativität, Teilchengröße und Polarisierbarkeit korrelieren und deuten zu können. Auf diese Weise können verallgemeinerbare Messergebnisse auf Basiskonzepte der Chemie zurückgeführt werden.

Unsere Wahl fiel hinsichtlich des Gruppenvergleichs auf ein nicht-ionisches N- und P-Nucleophil (Triphenylamin und Triphenylphosphan) sowie ein O- und ein S-Nucleophil (Diphenylether und Diphenylthioether). Hinsichtlich des periodischen Vergleichs ergaben sich dadurch auch Vergleichsmöglichkeiten zwischen Triphenylamin und Diphenylether einerseits sowie Triphenylphosphan und Diphenylthioether andererseits. In allen Fällen sind die Nucleophile aus den oben schon genannten Gründen also Neutralteilchen. Tab. 2 stellt die experimentellen Ansätze im Überblick dar.

4 Experimente

Bei den hier vorgestellten Experimenten haben wir Wert darauf gelegt, dass sie auch bei nicht ganz optimalen Bedingungen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zudem wurde mittels ^{31}P-NMR-Messungen bestätigt, dass die gemessenen Leitfähigkeiten auf die Bildung von Alkyltriphenylphosphonium-Ionen und die entstehenden Halogenid-Ionen als Abgangsgruppen zurückzuführen sind und nicht durch etwaige Nebenprodukte oder Verunreinigungen der Edukte zustande kommen [4, 5]. Die Experimente können unter Beachtung der allgemeinen Arbeitsschutzstandards (Tragen von Schutzkittel, -brille und -handschuhen) als Schülerexperimente im Abzug durchgeführt werden. Alle Reaktionslösungen werden neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt [6].

4.1 Reaktions- und Messapparaturen

Zur kontinuierlichen Messung der Leitfähigkeiten der Reaktionslösungen wurde die auch schon in anderen Zusammenhängen verwendete Messanordnung genutzt (Abb. 3) [7]:

Die Messapparatur besteht aus einem 50 mL-Dreihalskolben, dessen mittlere Öffnung (NS29) mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Durch die beiden Bohrungen (Abstand: 1 cm) werden zwei Edelstahlelektroden (12 cm lang, 3 mm breit) geführt, was sicherstellt, dass der Abstand der Elektroden zueinander während der Messungen nicht verändert wird. Dabei ist darauf zu achten, dass die Elektroden möglichst tief in die Reaktionslösung eintauchen, das Magnetrührstäbchen aber nicht berühren. Alternativ können auch Graphit-Elektroden verwendet werden. Diese weisen aber einen gewissen „Memory-Effekt" auf und müssen nach jeder Nutzung sorgfältig gereinigt werden. Zur Messung der Stromstärke kann ein Ampèremeter an einen Trafo angeschlossen werden. Genauere Werte erhält man mit einem Digitalmultimeter (z. B. von VOLTCRAFT® [8]), das zudem eine Aufzeichnung der Messdaten mit dem Computer erlaubt. Als besonders empfindlich hat sich das Chemophon [9] erwiesen, mit dem man schon in sehr niedrigen Stromstärkebereichen zuverlässige qualitative Ergebnisse erzielen kann. Es sind aber auch noch einfachere Aufbauten möglich, z. B. der Einsatz einer kleinen Glühbirne oder einer LED [10, 11].

Für die Messungen werden die Elektroden mittels Krokodilklemmen mit dem Trafo und dem jeweiligen Messgerät in Reihe geschaltet (bei der Benutzung des Chemophons wird auf den Trafo verzichtet), die Anzeige auf eine möglichst kleine Einheit eingestellt und eine Wechselspannung von 5 V angelegt. Die Zugabe der Reaktanden erfolgt über die seitlichen Öffnungen des Dreihalskolbens.

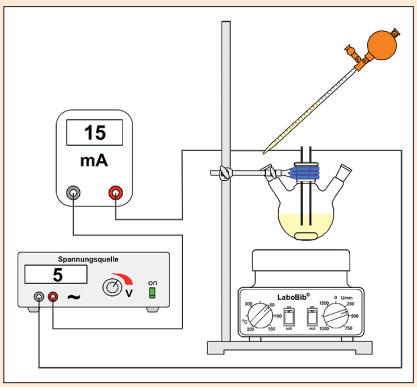


Abb. 3: Apparatur zur Durchführung der S_N2-Reaktionen unter Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

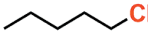
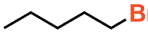
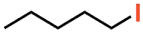
4.2 Nachweis der nucleophilen Substitution

Durchführung: 2,62 g (10 mmol) Triphenylphosphan werden in ein Becherglas abgewogen, in 10 mL Dichlormethan gelöst und diese Lösung in den Dreihalskolben gefüllt. Die Elektroden werden in die Lösung eingetaucht und die Leitfähigkeit gemessen. In einem zweiten Becherglas werden zu 10 mL Dichlormethan 1,3 mL (10 mmol) 1-Iodpentan gespritzt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung wird direkt im Becherglas getestet. Anschließend werden beide Lösungen im Dreihalskolben vereinigt und die Veränderung der Leitfähigkeit über einen Zeitraum von 3 min beobachtet.

Zur Fällung von Silberhalogenid-Ionen werden 1,05 g Triphenylphosphan in einer Schliffkappe (4 cm hohes Reagenzglas mit Schliff, NS14,5) in 4 mL Toluol gelöst und 0,52 mL 1-Iodpentan hinzugespritzt. Das Reagenzglas wird an einer Stativstange befestigt, mit einem Luftkühler verschlossen und mit einem Heißluftfön so lange erhitzt, bis eine deutliche Trübung der Lösung eintritt (ca. 3 min). Die abgekühlte Reaktionslösung wird in ein Reagenzglas überführt, mit 5 mL einer wässrigen Kaliumnitrat-Lösung (c = 2 mol/L) versetzt und geschüttelt. Die obere wässrige Phase wird nun mit einer Pipette in ein weiteres Reagenzglas überführt und 10 Tropfen wässrige Silbernitrat-Lösung (w = 0,01) hinzugetropft.

Beobachtung: Bei den Dimensionen unserer Messanordnung steigt die Leitfähigkeit während der Beobachtungszeit von 3 min rasch von $1 \cdot 10^{-6}$ S (gemessen: 5 µA; Eigenleitfähigkeit des Triphenylphosphan im Lösungsmittel) auf $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ S (gemessen: 165 µA). Die Leitfähigkeit der Gesamtlösung steigt allerdings noch über einen längeren Zeitraum hin an. Die Lösung von 1-Iodpentan in Dichlormethan weist keine Eigenleitfähigkeit auf.

ChiS_2015_1_65.indd 39 20.12.15 12:29

	Digitalmultimeter (VOLTCRAFT® VC 920)	Chemophon
$Ph_3\overline{P}$ +  Cl	Leitfähigkeit steigt von $4{,}4 \cdot 10^{-6}$ S (22 µA) auf $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ S (23 µA)	Veränderung des Tons kaum wahrnehmbar
$Ph_3\overline{P}$ +  Br	Leitfähigkeit steigt von $4{,}4 \cdot 10^{-6}$ S (22 µA) auf $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ S (55 µA)	von 2 Doppelknacken pro s zu durchgängigem „Knattern“
$Ph_3\overline{P}$ +  I	Leitfähigkeit steigt von $4{,}4 \cdot 10^{-6}$ S (22 µA) auf $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ S (280 µA)	von 2 Doppelknacken pro s zu durchgängig hohem Pfeifton

Tab. 3: Übersicht über die experimentellen Ergebnisse der Konkurrenzexperimente in der Schliffkappe zur Bestimmung der Abgangsgruppenqualitäten nach 3 min.

Nach wässrigem Ausschütteln und Versetzen der wässrigen Phase mit Silbernitrat-Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung nicht löst: Silberiodid.

Auswertung: Wie aufgrund der Auswahl der Edukte und des Lösungsmittels zu erwarten war, steigt die Leitfähigkeit der Reaktionslösung rasch an. Damit ist bewiesen, dass Iodid freigesetzt worden ist. Das korrespondierende Kation hierzu kann nur das Pentyltriphenylphosphonium-Ion sein. Nur durch die Bildung eines Ionenpaares infolge einer nucleophilen Substitutionsreaktion ist das Ansteigen der Leitfähigkeit der Reaktionslösung zu erklären.

Die Fällung des Iodids als Silberiodid spezifiziert die Abgangsgruppe noch genauer. Die Fällung selbst kann aber nicht in Dichlormethan, das wässrig ausgeschüttelt wurde, durchgeführt werden, da sich dort kein eindeutiger gelber Niederschlag bildet, sondern nur eine gelbe Trübung der Lösung eintritt. Dies geschieht allerdings bereits bei der Blindprobe, bei der kein Triphenylphosphan zugegen ist, sondern nur 1-Iodpentan. Eine Fällung direkt aus der Reaktionslösung mit einer ethanolischen Silbernitrat-Lösung ist ebenfalls nicht möglich, da Silber-Ionen Triphenylphosphan komplexieren [12]. Zudem verläuft die S_N2-Reaktion in Dichlormethan insgesamt nur sehr langsam ab, was die geringe Menge an Niederschlag erklärt. Wird als Lösungsmittel – wie unter Synthese-Bedingungen [13] – Toluol verwendet und das Reaktionsgemisch erhitzt, ist der Umsatz der Reaktion deutlich höher und eine eindeutige Fällung von Silberiodid möglich. Damit nicht umgesetztes Triphenylphosphan die Fällungsreaktion nicht beeinträchtigt, muss mit einer wässrigen Kaliumnitrat-Lösung ausgeschüttelt werden, was den Übergang von Iodid-Ionen in die wässrige Phase ermöglicht und wobei Nitrat-Ionen als Gegenionen in die organische Phase übergehen.

4.3 Die Abgangsgruppen im Konkurrenzexperiment

Durchführung: Die Durchführung verläuft analog zum oben beschriebenen Versuch. Nacheinander wird das Experiment mit 1-Iodpentan, 1-Brompentan und 1-Chlorpentan als Elektrophil durchgeführt. Alle anderen Parameter (Triphenylphosphan als Nucleophil, Lösungsmittel etc., bleiben unverändert. Für die eingesetzten Mengen siehe Tab. 4.

Beobachtung: Mit Triphenylphosphan als gesetztem Nucleophil reagiert 1-Iodpentan erheblich rascher als 1-Brompentan; 1-Chlorpentan hingegen reagiert kaum (Tab. 3).

Auswertung: Auch hier zeigen die durchgeführten Konkurrenzexperimente die erwarteten Ergebnisse: Mit Iodid ist die schwächste Base zugleich die beste Abgangsgruppe, Bromid und besonders Chlorid sind als stärkere Basen Teilchen mit höherer Energie, die nur mit höherer Aktivierungsenergie, d. h. weniger schnell gebildet werden.

Da die S_N2-Reaktionen in dem hier gewählten möglichst einfachen Setup (Dichlormethan, Raumtemperatur etc.) nur sehr langsam verlaufen und die gemessenen Leitfähigkeiten deshalb sehr niedrig sind, kann der Versuchsaufbau auch dahingehend verändert werden, dass als Reaktionsgefäß eine Schliffkappe verwendet wird (Abb. 4). Diese ermöglicht einen hohen Flüssigkeitsstand und damit ein tiefes Eintauchen der Elektroden sowie eine hohe Konzentration der Reaktionslösungen. Es werden dadurch insgesamt nur sehr geringe Mengen der Chemikalien benötigt, was die Kosten pro Versuch reduziert. Zudem erweist sich der Einsatz des Chemophons als sehr zweckmäßig, erlaubt es doch das Messen von Leitfähigkeiten in Bereichen, in denen das Ampèremeter keine Messwerte mehr ausgeben kann.

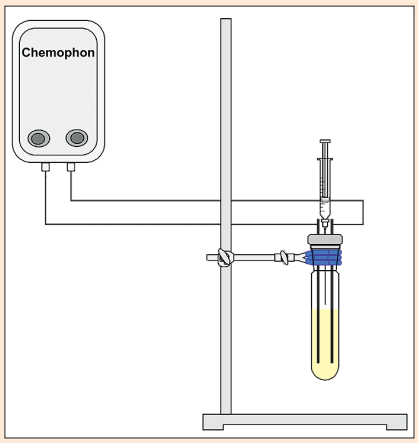


Abb. 4: Vereinfachter Versuchsaufbau zur Messung mit dem Chemophon.

4.4 Welches Nucleophil ist das Beste?

Durchführung: Zur Durchführung wird der in Abb. 4 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Nacheinander werden vier Experimente zur Nucleophile-Qualität durchgeführt. Die Nucleophile werden dazu jeweils in 4 mL Dichlormethan gelöst (siehe Tab. 4), die Lösung in die Schliffkappe überführt und diese mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen (NS14,5; Abstand der Bohrungen: 0,5 cm), durch den zwei Edelstahlelektroden geführt werden, verschlossen. Durch eine dritte kleine Bohrung wird eine Spritze mit Kanüle gesteckt, durch die jeweils 1-Iodpentan eingespritzt wird. Die Veränderung der Leitfähigkeit wird mit einem Chemophon über einen Zeitraum von 3 min beobachtet.

Beobachtung: Bei Reaktion des Elektrophils 1-Iodpentan mit den vier Nucleophilen, die sich formal aus der jeweils vollständigen Phenylierung von Phosphor (PPh_3), Stickstoff (NPh_3), Schwefel (SPh_2) und Sauerstoff (OPh_2) ergeben, ist zu beobachten, dass unter den Reaktionsbedingungen Triphenylphosphan schneller reagiert als Triphenylamin und auch schneller als Diphenylthioether. Ferner ist eindeutig zu beobachten, dass Diphenylthioether rascher reagiert als Diphenylether und auch Triphenylamin ebenfalls rascher reagiert als Diphenylether (Tab. 5).

Auswertung: Es steht im Einklang mit der Theorie, dass bei den als nucleophile Zentren überhaupt infrage kommenden Atomzentren (C, N, P, O, S, Se, F, Cl, Br und I) die Nucleophilie innerhalb einer Gruppe im Periodensystem von kleinen zu großen Elementen hin tendenziell zunimmt (z. B. O < S < Se), ferner die Nucleophilie innerhalb einer Periode von links nach rechts abnimmt (N > O > F). Während ersteres in der mit steigender Teilchengröße besseren Polarisierbarkeit begründet liegt – kernfernere Elektronen werden leichter zur Bildung kovalenter Bindungen zur Verfügung

ChiS_2015_1_65.indd 40 20.12.15 12:29

	50 mL-Dreihalskolben (20 mL Dichlormethan; c = 0,05 mol/L)	Schliffkappe (4 mL Dichlormethan; c = 1 mol/L)
1-Chlorpentan	1,2 mL	0,48 mL
1-Brompentan	1,2 mL	0,5 mL
1-Iodpentan	1,3 mL	0,52 mL
Triphenylphosphan	2,62 g	1049 mg
Triphenylamin	–	981 mg
Diphenylthioether	–	0,67 mL
Diphenylether	–	0,64 mL

Tab. 4: Übersicht über die eingesetzten Mengen der Substrate in den unterschiedlichen Reaktionsgefäßen.

	Eigenleitfähigkeit	Leitfähigkeit nach dem Versetzen mit 1-Iodpentan
Triphenylphosphan	2 Doppelknacken pro s	durchgängig hoher Pfeifton
Triphenylamin	1 Doppelknacken pro s	2 Doppelknacken pro s
Diphenylthioether	alle 10 s ein Knacken	knackt ein Mal pro s
Diphenylether	keine Eigenleitfähigkeit	keine Veränderung wahrnehmbar

Tab. 5: Übersicht über die mit dem Chemophon gemessenen Ergebnisse der Konkurrenzexperimente zur Nucleophilie-Qualität in der Schliffkappe nach 3 min.

gestellt – ist die Beobachtung zu Nucleophilieunterschieden innerhalb einer *Periode* unmittelbar mit der Grundgröße der *Elektronegativität* verknüpft: Nucleophile mit weniger elektronegativen Atomzentren sind bessere als die mit stärker elektronegativen Zentren. Beim Vergleich der Nucleophilie ist zudem zu beachten, dass NPh_3 auch aufgrund seiner stärker planaren Struktur bzw. stärkeren Mesomeriestabilisierung weniger nucleophil ist als PPh_3. Aufgrund der niedrigen Leitfähigkeiten wurde hier wieder das Chemophon zur Messung eingesetzt.

5 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit den hier vorgestellten neuen Konkurrenzexperimenten zum Konzept der Nucleophilie bzw. zur Abgangsgruppenqualität von Teilchen grundlegende Gegenstände der Chemie am Beispiel der S_N2-Reaktionen systematisch erarbeitet werden können. Der theoretische Hintergrund dieser Experimente ist gänzlich anschlussfähig an die großen Basiskonzepte. So ist die Reaktion eines Nucleophils mit einem Substrat als Elektronenpaar-Donor/Elektronenpaar-Akzeptor-Reaktion anzusehen und entspricht somit dem Donor-Akzeptor-Konzept. Die energetische bzw. kinetische Deutung der Experimente ist im Energiekonzept und im Konzept der Reaktionsgeschwindigkeit verankert. Wichtig ist zudem, dass alle neuen Erkenntnisschritte ihrerseits an Grundgrößen und -begriffen der Chemie wie Elektronegativität, Polarisierbarkeit und Basizität „geerdet“ sind.

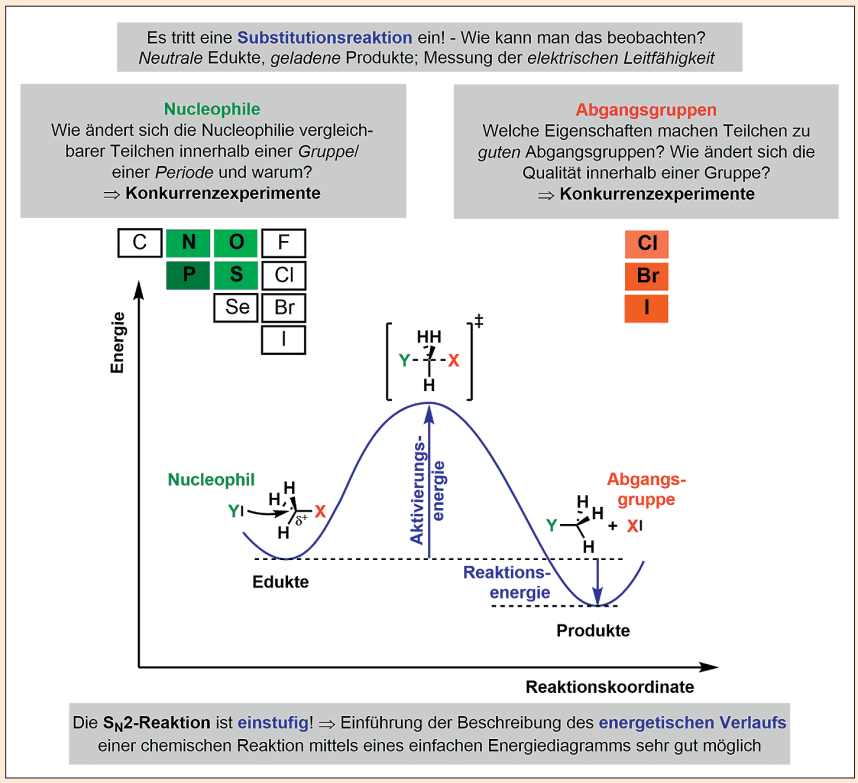


Abb. 5: Grundfragen und Chancen der S_N2-Reaktion basierend auf den chemischen Grundkonzepten und -begriffen Elektronegativität, Polarisierbarkeit und Basizität.

Aus Sicht von Lernenden ist es zudem von allergrößter Bedeutung, Konkurrenzexperimente als grundlegende Methode zur naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung kennenzulernen. Sie können hier erfassen, dass man nur jeweils einen Messparameter variieren darf, um valide Aussagen zu einer Problemstellung zu erhalten. Alle übrigen Parameter müssen konstant gehalten werden, potentielle Störfaktoren im Vorfeld erkannt und beseitigt werden. Abb. 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

Gut vorstellbar ist, dass sich an diesen „Grundkurs“ zu S_N2-Reaktionen ein „Fortgeschrittenen-Kurs“ anschließt. Dieser könnte drei weiterführende Gegenstände des Themas theoretisch und experimentell behandeln. Erstens könnte anknüpfend an die Einführung/Betrachtung des aktivierten Komplexes von S_N2-Reaktionen experimentell geprüft werden, wie schnell sekundäre Halogenalkane unter sonst identischen Reaktionsbedingungen (Nucleophil, Abgangsgruppe, Lösungsmittel) im Vergleich zu einem verwendeten primären Halogenalkan reagieren. Lernende sollten vorhersagen können, dass sterisch anspruchsvollere Substituenten den entsprechenden aktivierten Komplex energiereicher werden lassen und damit die Aktivierungsenergie erhöhen und die Reaktion verlangsamen sollten. Zweitens könnte ein Modellversuch mit einem chiralen Substrat durchgeführt werden, der durch polarimetrische Messungen und Vergleich mit Literaturdaten belegt, dass bei S_N2-Reaktionen eine konfigurative Inversion am elektrophilen Kohlenstoffzentrum eintritt. Drittens könnte ein Experiment durchgeführt werden, welches die Bimolekularität der Reaktion beweist. Das Setup dazu bestünde in der Variation der Nucleophil-Konzentration bei konstanter Konzentration des Substrats und umgekehrt. Sofern sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Nucleophil-(bzw. Substrat-)Konzentration erhöht, liegt eine S_N2-Reaktion vor, anderenfalls ein S_N1-Mechanismus. ■

ChiS_2015_1_65.indd 41 20.12.15 12:29

Wir danken den Lehramtsstudierenden Florian Eckert, Magdalena Heiser und Philipp Lindenstruth, die im Rahmen des Moduls Fachdidaktik C an der Ausarbeitung der Experimente beteiligt waren, sowie Frau Dr. Xiulan Xie für die Aufnahme der ^{31}P-NMR-Spektren sehr herzlich.

Literatur

[1] R. Demuth, B. Ralle, I. Parchmann, Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. CHEMKON ***12*** *(2), S. 55–60 (2005)*
[2] S. Sunderwirth, Donor-Acceptor Interactions in Organic Chemistry. J. Chem. Educ. ***47*** *(11), S. 728–732 (1970)*
[3] Zum Begriff Nucleophilie und seiner Historie mit Experimenten s.: J. Friedrich, Einfluß von Nucleophilie und Basizität bei Additions- und Substitutionsreaktionen. CHEMKON ***4*** *(4), S. 187–193 (1997)*
[4] P. Sibbald, Nucleophilic substitution reactions using phosphine nucleophiles: An Introduction to Phosphorus-31 NMR, J. Chem. Educ., ***92*** *(3), S. 567–70 (2015)*
[5] D. Chasin, E. Perkins, Synthesis and mass spectra of esters of branched chain fatty acids. Chem. Phys. Lipids ***6*** *(1), S. 8–30 (1971)*
[6] Zur weiteren Begründung und zu „Gütekriterien" für die Auswahl der Experimente s.: B. Ralle, H-G. Wilke, Reaktionsmechanismen und Kinetik in der gymnasialen Oberstufe – Plädoyer für eine kinetisch-mechanistische Sichtweise. CHEMKON ***1*** *(1), S. 21-29 (1994)*
[7] C. Schmitt, O. Wißner, M. Schween, Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen. (Experimenteller) Zugang zu einem tiefergehenden Verständnis organischer Reaktionen. CHEMKON ***20*** *(2), S. 59–65 (2013)*
[8] www.conrad.de/ce/de/product/121782/VOLTCRAFT-VC920-K-TRMS-Digital-Multimeter-ISO-kalibriert-m-Software-VC900-Serie-400004000-Digits-CAT-III-1000-V (letzter Zugriff: 05.03.2015)
[9] Ch. Otzen, L. Lehmann, H. Bauer, Das Chemophon – Leitfähigkeitsmessungen einmal anders. PdNCh. ***39*** *(7), S. 13–23 (1990)*
[10] T. Newton, B. Hill, Using Conductivity Devices in Nonaqueous Solutions I: Demonstrating the S_N1 Mechanism. J. Chem. Educ. ***81*** *(1), S. 58–60 (2004)*
[11] T. Newton, B. Hill, Using Conductivity Devices in Nonaqueous Solutions I: Demonstrating the S_N2 Mechanism. J. Chem. Educ. ***81*** *(1), S. 61–62 (2004)*
[12] P. Barron, J. Dyason, P. Healy, L. Engelhardt, B. Skelton, A. White, Lewis base adducts of Group 11 metal compounds. Part 24. Co-ordination of triphenylphosphine with silver nitrate. A solid-state cross-polarization magic angle spinning ^{31}P nuclear magnetic resonance, crystal structure, and infrared spectroscopic study of $Ag(PPh_3)NO_3$(n= 1-4). J. Chem. Soc. Dalton Trans. (9), S: 1965–1970 (1986)
[13] A Buss, S. Warren, The stereocontrolled Horner-Wittig Reaction: synthesis of distributed alkenes. J. Chem. Perkin Trans. 1, S. 2307–2325 (1985)

Anschrift des Verfassers:
Dr. Michael Schween
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg
schweenm@staff.uni-marburg.de

Wie kann man Naturwissenschaftliches Denken im Chemieunterricht fördern?

Ein erprobtes Grundfertigkeitstraining nach Feuerstein

P. Schwarz, R. Heimann

In diesem Beitrag wird ein konkretes Grundfertigkeitstraining beschrieben, das – wie eine Erprobung in Stufe 8 gezeigt hat – zur Förderung des Naturwissenschaftlichen Denkens beitragen kann.

Stichwörter: *Naturwissenschaftliches Denken, Grundfertigkeitstraining, Feuerstein*

1 Einleitung

Viele Untersuchungen (z. B. [1–3]) haben gezeigt, dass es einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Leistung bei naturwissenschaftlichen Wissenstests und der Ausprägung des Naturwissenschaftlichen Denkens gibt. Dabei gehört nach Lawson zum Naturwissenschaftlichen Denken (scientific reasoning) ganz wesentlich die Fähigkeit, naturwissenschaftliche Experimente unter Zuhilfenahme typischer naturwissenschaftlicher Denkmuster zu planen und auszuwerten. Diese Fähigkeit kann durch kontinuierliches Training (z. B. [2]) geschult werden. Wir sind einer weiteren Möglichkeit nachgegangen, die ihren Ausgang bei Feuerstein [4], einem Schüler Piagets, nimmt. Feuerstein hat ein Lernstrategietraining entwickelt, das sogenannte Instrumental Enrichment Program. Es soll die kognitive Entwicklung durch vermittelte Lernerfahrungen unterstützen. Ursprünglich gedacht war es für Jugendliche, die bestimmte Defizite in ihrer geistigen Entwicklung aufweisen. Entsprechend umfangreich ist das zugehörige Material, das für ein zweijähriges Training mit wöchentlichem Einsatz ausreicht. Die Materialien von Feuerstein bilden auch den Ausgangspunkt für ein Lernförderprogramm des MEMORY-Instituts [5], bei dem die Lernförderung in Kleingruppen im häuslichen Bereich stattfindet.

Ausgehend von den Materialien Feuersteins und des MEMORY-Instituts haben wir ein abgewandeltes und wesentlich verkürztes Training von kognitiven Grundfertigkeiten entwickelt, das nicht zum Ziel hat, Defizite auszugleichen, sondern für Naturwissenschaftliches Denken grundlegende geistige Fähigkeiten zu aktivieren und weiter zu fördern und damit ihre Anwendbarkeit im Chemieunterricht zu erleichtern. Die Schülerinnen und Schüler sollen unter anderem geschult werden, genau hinzuschauen, also exakt wahrzunehmen durch ein genaues und systematisches Betrachten unter erschöpfender Sammlung von Daten, verschiedene Perspektiven einzunehmen, mehrere Quellen zur Problemlösung zu verwenden, zu vergleichen und zu kategorisieren.

ChiS_2015_1_65.indd 42 20.12.15 12:29

5.2 Publikation 7: »Wie wirkt sterische Hinderung? – Experimenteller Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Halogenalkane in konkurrierenden S_N2-Reaktionen«

Der Entwurf der Lerngelegenheit wurde von Prof. Dr. Michael Schween und Catharina Schmitt entwickelt. Vorarbeiten zur Eignung der Reaktionen wurden von Michael Bender im Rahmen einer Wissenschaftlichen Hausarbeit geleistet. Detailkonzeption, Realisierung, Vermessung und NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionssystems erfolgten überwiegend durch Catharina Schmitt. Die individuelle Leistung umfasst die anteilige Vermessung des Reaktionssystems. Das Manuskript wurde anteilig mitverfasst.

Diese Publikation ist erschienen unter dem Titel:

C. Schmitt, M. Bender, A. Trabert, M. Schween, »Wie wirkt sterische Hinderung? – Experimenteller Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Halogenalkane in konkurrierenden S_N2-Reaktionen«, *CHEMKON* **2018**, *25*, 231–237, DOI `10.1002/ckon.201800012`.

© WILEY-VCH Verlag GmbH. Nachdruck mit Genehmigung.

DOI: 10.1002/ckon.201800012

Wie wirkt sterische Hinderung? – Experimenteller Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Halogenalkane in konkurrierenden S_N2-Reaktionen

Catharina Schmitt, Michael Bender, Andreas Trabert und Michael Schween[a]*

Zusammenfassung: Sterische Hinderung stellt ein komplexes chemisches Konzept dar, das bei vielen organisch-chemischen Reaktionen eine zentrale Rolle spielt und immer mitberücksichtigt werden muss. Experimentell ist diese zwar nicht unmittelbar beobachtbar, bei einigen Reaktionstypen aufgrund des Einflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit aber immerhin mittelbar anhand gezielter Fallvergleiche, sogenannter *Contrasting Cases*. Um den Einfluss, den sterische Hinderung auf einen Reaktionsverlauf hat, genauer untersuchen zu können, haben wir S_N2-Reaktionen an Halogenalkanen als Modellreaktionen ausgewählt. Es wurden vier Konkurrenzexperimente mit Triphenylphosphan als gutem Nucleophil und den variierenden Substraten a) 1-Brombutan, b) 2-Brombutan, c) 1-Iodbutan und d) 2-Iodbutan konzipiert, bei denen das Eintreten einer S_N2-Reaktion durch Leitwertänderungen der Reaktionslösungen beobachtbar ist.

Stichworte: S_N2-Reaktion · sterische Hinderung · Konkurrenzreaktionen

What's the effect of steric hindrance? – Experimental comparison of reaction rates of primary and secondary alkyl halides in competing S_N2 reactions

Abstract: Steric hindrance is a complex chemical concept that plays an important role in many organic reactions and its consideration is necessary throughout. Although steric hindrance cannot be directly observed in experiments, there are some experimental settings which allow an indirect observation based on the influence on the reaction rate by the application of competitive experiments, so called *contrasting cases*. In order to investigate this influence, we chose S_N2 reactions with alkyl halides as model reactions. We set up four competition experiments using triphenylphosphane as nucleophile and varied the substrates: a) 1-Bromobutane, b) 2-Bromobutane, c) 1-Iodobutane and d) 2-Iodobutane. In all of these experiments the progressing S_N2 reaction can be observed through changing conductance.

Keywords: S_N2 reaction · steric hindrance · competition experiments

1. Einleitung

Lehrbücher der Organischen Chemie umfassen oft mehr als 1000 Seiten. Organische Chemie lernen ist für Studierende daher eine Sisyphusarbeit, wenn sie nach dem Muster „Merke: Aus Edukt A und Reagenz B entstehen Produkt C und Nebenprodukt D" vorgehen. Zwar erwerben sie auf diese Weise mitunter viel Faktenwissen, doch viele Studien haben gezeigt, dass es nicht nachhaltig ist [1] und im Zeitalter der Verfügbarkeit von Daten und Fakten via Internet auch nicht wirklich zweckmäßig. Noch unwirksamer wird es dadurch, dass es kaum zur Bewältigung neuer, bisher unbekannter Aufgaben taugt. Werden zum mechanistischen Problemlösen nicht mehrere Konzepte herangezogen, gegeneinander abgewogen und miteinander vernetzt, stehen Lernende vor einer (zu) großen Herausforderung und greifen immer wieder auf memoriertes Wissen oder auswendig gelernte Regeln zurück, die oft nur zur Lösung eines spezifischen Problems herangezogen werden können [2].

Abhilfe können hier konzeptbasierte Ansätze als nachhaltiger Zugang zur Organischen Chemie schaffen, besonders, wenn sie sich auf Reaktionsprozesse, d. h. Mechanismen fokussieren. Lernende sollten idealerweise immer wieder auf Aufgaben und Lernumgebungen treffen, die prozessbezogenes konzeptbasiertes Denken herausfordern [3]. Unter mehreren Konzepten, die bei allen chemischen Reaktionen in Forschung und Lehre immer beachtet werden müssen, ist *ein* wichtiges das der *sterischen Hinderung*. Unabhängig davon, ob Fragen zu Substrat-Enzym-Wechselwirkungen, zu anorganischen Komplexverbindungen oder zu Regio- oder Stereokontrolle organisch-chemischer Reaktionen zu beantworten sind: Immer argumentieren Wissenschaftler/innen auch mit *sterischer Hinderung*. Doch was verbirgt sich eigentlich hinter dieser Begrifflichkeit und wie kann man (experimentelle) Aufgaben modellieren, mit denen Studierende des gymnasialen Lehramts oder auch Leistungskursschülerinnen und -schüler dieses Phänomen erschließen können?

2. Sterische Hinderung am Beispiel von S_N2-Reaktionen – Fachliches

2.1 Sterische Hinderung

Es ist leicht zu sagen, was sterische Hinderung *nicht* ist: schlichte *räumliche Enge* zwischen Reaktanden, in der Lehre repräsentiert z. B. durch Kalottenmodelle aus Kunststoff oder Holz. Selbst für die Vertreter der Theoretischen Chemie ist es

[a] C. Schmitt, M. Bender, A. Trabert, M. Schween
Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg
E-Mail: catharina.schmitt@googlemail.com
E-Mail: andreas.trabert@chemie.uni-marburg.de
* E-Mail: schweenm@staff.uni-marburg.de

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

nicht ganz einfach, eine rasche Antwort auf die Frage zu geben, was denn sterische Hinderung eigentlich sei. Verkürzt definieren sie sterische Hinderung bei aliphatischen Systemen in etwa als *Summe der wirkenden attraktiven Dispersionswechselwirkungen und der repulsiven Pauli-Austauschwechselwirkungen beim Zusammentreffen potentieller Reaktanden*, weisen aber zugleich darauf hin, dass das Phänomen in Wahrheit doch komplexer zu beschreiben sei. Unstrittig ist, dass bei sterischer Hinderung die Interaktion bindender und antibindender Orbitale von Reaktanden und deren Energiebilanz relevant ist.

Wie leicht man bei Anwendung gebräuchlicher diffuser *räumlicher* Vorstellungen von sterischer Hinderung Fehleinschätzungen unterliegen kann, zeigt sehr eindrucksvoll das Beispiel von Grimme und Schreiner zum Vergleich von Hexaphenylethan **A** mit dem entsprechenden per-*meta-tert*-butylierten Derivat **B** (Abb. 1) [4]:

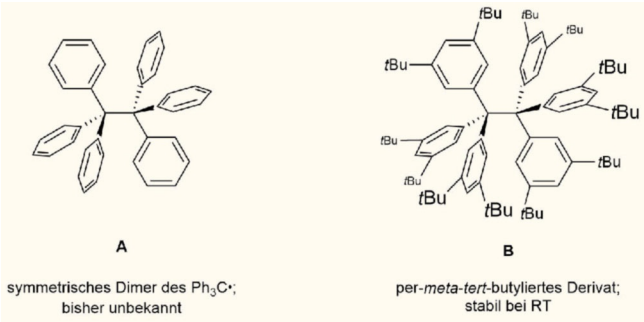


Abb. 1: Sterische Hinderung – komplizierter als gedacht!

Auf den ersten Blick scheint klar zu sein: **A** ist sterisch enorm gespannt, aber noch irgendwie vorstellbar, bei **B** „klemmt" es überall. Selbst in der Lewis-Schreibweise kommen sich die sterisch anspruchsvollen, als *t*Bu abgekürzten Substituenten in die Quere. Umso überraschender ist es, dass **A** als formales symmetrisches Dimer des Gomberg-Radikals noch nie beobachtet werden konnte, das zwölffach *meta-tert*-Butyl-substituierte Derivat **B** hingegen sogar bei Raumtemperatur stabil und kristallisierbar ist. Ursache dafür ist, dass **B** von attraktiven dispersiven Wechselwirkungen der *tert*-Butyl-Gruppen profitiert. Dieses schöne Beispiel verdeutlicht, dass sterische Hinderung ein theoretisch deutlich anspruchsvolleres Konzept ist, als man zunächst vermuten würde. Experimentell ist sie zudem nicht *unmittelbar* beobachtbar, bei einigen organischchemischen Reaktionstypen wegen ihres Einflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit aber immerhin *mittelbar.* Dem möchten wir uns am Beispiel von S_N2-Konkurrenzreaktionen an Halogenalkanen widmen.

2.2 S_N2-Reaktionen

S_N2-Reaktionen sind Elementarreaktionen, bei denen ein *Nucleophil* in einer *einstufigen* Reaktion ein tetrahedrales, *elektrophiles* Kohlenstoffzentrum unter Ausbildung einer neuen σ-Bindung attackiert, wobei gleichzeitig die σ-Bindung des elektrophilen Zentrums zu einer *Abgangsgruppe* (bzw. einem *Nucleofug*) gebrochen wird. Auf dem Weg von den Edukten zu den Produkten greift das Nucleophil mit einem freien Elektronenpaar das elektrophile Kohlenstoffzentrum auf der Rückseite der Kohlenstoff-Halogen-Bindung (oder dem Heteroatom einer anderen Abgangsgruppe) an (Angriff auf das σ^*_{C-X}-Orbital) und verdrängt Zug um Zug die Abgangsgruppe bis zur vollständigen Substitution. Wie rasch das erfolgt, hängt außer von der Nucleophilie des attackierenden Teilchens und der Qualität der Abgangsgruppe X auch von der mehr oder weniger verzweigten Struktur des Elektrophils ab, also von den bereits erwähnten attraktiven und repulsiven elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen des Nucleophils und denen des Elektrophils. Unabhängig vom Substitutionsgrad wird in jedem Fall ein energiereicher Zustand auf der Reaktionskoordinate durchlaufen: ein *aktivierter Komplex* bzw. *Übergangszustand.* In diesem sind fünf mehr oder weniger sterisch anspruchsvolle Substituenten um das reaktive Zentrum herum gruppiert, und die repulsiven Kräfte sind aufgrund der verkleinerten Bindungswinkel zwischen Nucleophil und Substituenten bzw. Abgangsgruppe und Substituenten (jeweils etwa 90°) maximal. Sind die repulsiven Kräfte insgesamt sehr stark, z. B. bei der Wechselwirkung von Nucleophilen mit tertiären Substraten (Abb. 2, obere Energie-

Catharina Schmitt studierte an der Philipps-Universität Marburg Chemie, Geschichte und Englisch für das Lehramt an Gymnasien und legte 2013 die Erste Staatsprüfung ab. Im Anschluss war sie bis Ende 2016 wissenschaftliche Mitarbeiterin von Dr. Michael Schween und beschäftigt sich im Rahmen ihres Promotionsprojektes mit der Entwicklung eines experimentellen Zugangs zu den grundlegenden Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. Seit Anfang 2017 ist sie Studienreferendarin an der Sachsenwaldschule Gymnasium Reinbek.

Michael Bender studierte Chemie und Politik&Wirtschaft für das Lehramt an Gymnasien an der Philipps-Universität Marburg und legte im Herbst 2017 die Erste Staatsprüfung ab. Im Rahmen seiner Staatsexamensarbeit beschäftigte er sich mit einem für den Schulunterricht geeigneten experimentellen Zugang zur Betrachtung des Effektes der sterischen Hinderung bei S_N2-Reaktionen.

Andreas Trabert studierte an der Philipps-Universität Marburg Chemie und Geographie für das Lehramt an Gymnasien und legte 2012 die Erste Staatsprüfung ab. Seit 2013 arbeitet er als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der AG Fachdidaktik der Organischen Chemie von Dr. Michael Schween. Dort beschäftigt er sich seit 2014 mit einem Promotionsvorhaben zur Entwicklung experimentgestützter Interventionen für die Förderung prozessorientierten und konzeptbasierten Problemlösens bei angehenden Lehrkräften.

Michael Schween ist Akademischer Direktor am Fachbereich Chemie der Universität Marburg. Nach erstem (1984) und zweitem Staatsexamen (1986) wurde er 1989 an der Universität Marburg in Organischer Chemie promoviert und war anschließend NMR-Laborleiter der Hüls AG in Marl. 1990 kehrte er an die Uni Marburg zurück, war 2005 Mitbegründer des Chemikum Marburg und von 2006 bis 2010 Vizepräsident/Lehre. Seit etwa 2012 entwickelt er mit seiner Arbeitsgruppe neue Experimente zum prozessbezogenen, konzeptbasierten Denken in der Organischen Chemie sowie neue 3D-Prozessmodelle für inklusiven Chemieunterricht mit dem Förderschwerpunkt Sehen.

 © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

kurve), kommt es statistisch gesehen so gut wie nie zu einer Reaktion, da die Teilchen im Mittel bei weitem nicht die nötige Energie mitbringen können, um produktive Stöße zu vollziehen und die Reaktion zu vollenden. Bei sterisch weniger stark gehinderten Substraten ist eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie zu überwinden, wodurch S_N2-Reaktionen an niedrig alkylsubstituierten Kohlenstoffatomen rasch ablaufen. (Abb. 2, untere Energiekurve).

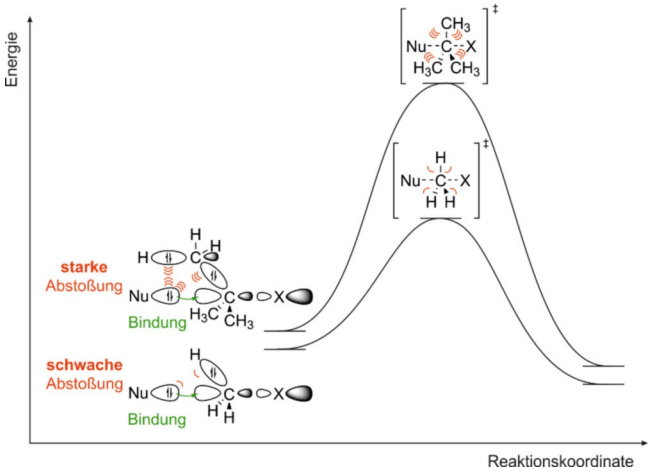


Abb. 2: Schematischer Verlauf einer sterisch stark und einer sterisch wenig gehinderten S_N2-Reaktion (Orbitalbilder sind wegen der besseren Übersichtlichkeit unvollständig).

2.3 Sterische Hinderung indirekt beobachten

Möchte man den Einfluss sterischer Faktoren von Substraten z. B. bei S_N2-Reaktionen experimentell untersuchen, muss man diese variieren, zugleich aber Nucleophil und Abgangsgruppe konstant halten. In vielen Fällen ist leicht vorherzusagen, wie sterische Faktoren im Vergleich zweier Reaktionen wirken, z. B. bei einfachen primären, sekundären und tertiären Substraten (Abb. 2). Wie aber das Beispiel in Abb. 1 zeigt, gibt es allerdings auch nur *scheinbar* einfache Fälle, in denen der formale Verzweigungsgrad allein kein verlässliches Beurteilungskriterium darstellt. So reagiert z. B. auch Neopentylchlorid als formal primäres Substrat in S_N2-Reaktionen um Größenordnungen langsamer mit Nucleophilen als das sekundäre Isopropylchlorid [5] (Abb. 3).

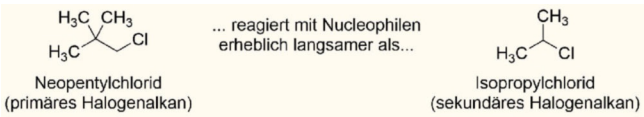


Abb. 3: Sterische Hinderung an Neopentylchlorid und Isopropylchlorid.

Am Ende lässt immer nur die Durchführung von Konkurrenzexperimenten eine Aussage über den tatsächlichen sterischen Anspruch einer Reaktion zu, denn wie die beiden genannten Beispiele verdeutlichen, können nicht alle Aufgaben zur sterischen Hinderung rein theoretisch gelöst werden. Selbst wenn alle wichtigen Konzepte, die der Reaktion zugrunde liegen, herangezogen und gegeneinander abgewogen werden, können in diesen Fällen nur Experimente die korrekte Antwort liefern. Aus fachdidaktischer Sicht scheinen experimentelle Ergebnisse oder auch Literaturdaten von Konkurrenzexperimenten für Lernende Anlässe schaffen zu können, Konzeptverständnis zu erwerben. Dies gilt besonders, wenn Ergebnisse zu kognitiven Konflikten führen, die Lösung also überraschend ist, wie z. B. in dem in Abb. 1 beschriebenen Beispiel. Zudem werden Lernende in der engen Verschränkung von Experimenten und theoretischen Deutungsansätzen mit wissenschaftlichen Arbeitsweisen vertraut gemacht, die den epistemischen Kern der wissenschaftlichen Disziplin Organische Chemie berühren [3].

3. Sterische Hinderung am Beispiel von S_N2-Reaktionen – Fachdidaktische Herausforderungen und Chancen

Das Konzept der sterischen Hinderung spielt bei vielen organisch-chemischen Reaktionen eine wichtige bis entscheidende Rolle bei der Produktbildung, z. B. bei vielen regio-, enantio- und diastereoselektiven Synthesen. Es muss immer mitberücksichtigt werden, selbst wenn es nicht im Fokus steht. Um den Einfluss, den die sterische Hinderung auf einen Reaktionsverlauf hat, genauer zu untersuchen, haben wir S_N2-Reaktionen an Halogenalkanen als Modellreaktionen ausgewählt. Wichtig war hierbei, die Experimente als Konkurrenzexperimente zu konzipieren und damit Lernende mit typischen Denkweisen der Organischen Chemie konfrontieren zu können. Im konkreten Fall bedeutet es, dass nur *ein* zu untersuchender Reaktionsparameter, das Elektrophil, variiert wurde. Diese *Contrasting Cases* sollen den Fokus der Lernenden auf einen einzelnen Aspekt lenken, der genauer untersucht werden soll. Durch den Vergleich zweier Aufgaben, die in unserem Fall aus unterschiedlichen experimentellen Beobachtungen bestehen, können Lernende – mittels geeigneter Instruktionen – weitgehend selbstständig Gemeinsamkeiten und Unterschiede identifizieren und darauf aufbauend konsistente Erklärungen entwickeln. Dadurch soll ein einfaches Memorieren von Regeln verhindert und der Lerninhalt für weitere Aufgabenstellungen verfügbar gemacht werden [6,7]. Um dies zu erleichtern, wird die S_N2-Reaktion nicht als ganze, sondern allein der Einfluss der sterischen Hinderung betrachtet. Dieses Konzept wird dabei tiefgehend in vier Konkurrenzexperimenten behandelt. Die anderen Konzepte, die die Reaktion beeinflussen könnten, wurden zum Teil bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert [8] und sind hier ausgeblendet.[1]

Aus praktischen und didaktischen Gründen wurden die Konkurrenzexperimente in parallelen Reaktionen untersucht, während sie häufig auch in *einem* Reaktionsgefäß durchgeführt und die Produkte anschließend mit spektroskopischen Methoden analysiert werden [9]. Abb. 4 zeigt, dass es neben dem Phänomen der sterischen Hinderung, also dem Einfluss des Verzweigungsgrades des Substrats, weitere Möglichkeiten gibt, organisch-chemische Denkweisen anhand von S_N2-Reaktionen zu erlernen oder zu vertiefen: Lösungsmittel, stereochemischer Verlauf und Nucleophilie [8].

Da der Fokus unserer Untersuchungen auf der sterischen Hinderung liegt, haben wir mit Triphenylphosphan ein gutes Nucleophil ausgewählt und es in allen Reaktionen verwendet. Triphenylphosphan ist zwar selbst leicht sterisch gehindert, aber keine hinreichend starke Base, sodass E2-Reaktionen ausgeschlossen werden können. Zudem ist es ein Neutralteilchen, wodurch das Eintreten einer S_N2-Reaktion und somit der Io-

[1] Ein intellektuell sehr reizvolles Konkurrenzexperiment, der Vergleich der Substrate 2-Chlorpropan und 2-Chlorcyclopropan in S_N2-Reaktionen, würde zu der Beobachtung führen, dass 2-Chlorcyclopropan, obwohl es als sekundäres Halogenalkan zweifellos ein Elektrophil ist, nicht nach S_N2-Mechanismus reagiert. Ursache ist, dass die notwendige Aufweitung der Winkel zwischen den Substituenten auf etwa 120° nicht möglich, die sterische Hinderung damit enorm ist.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

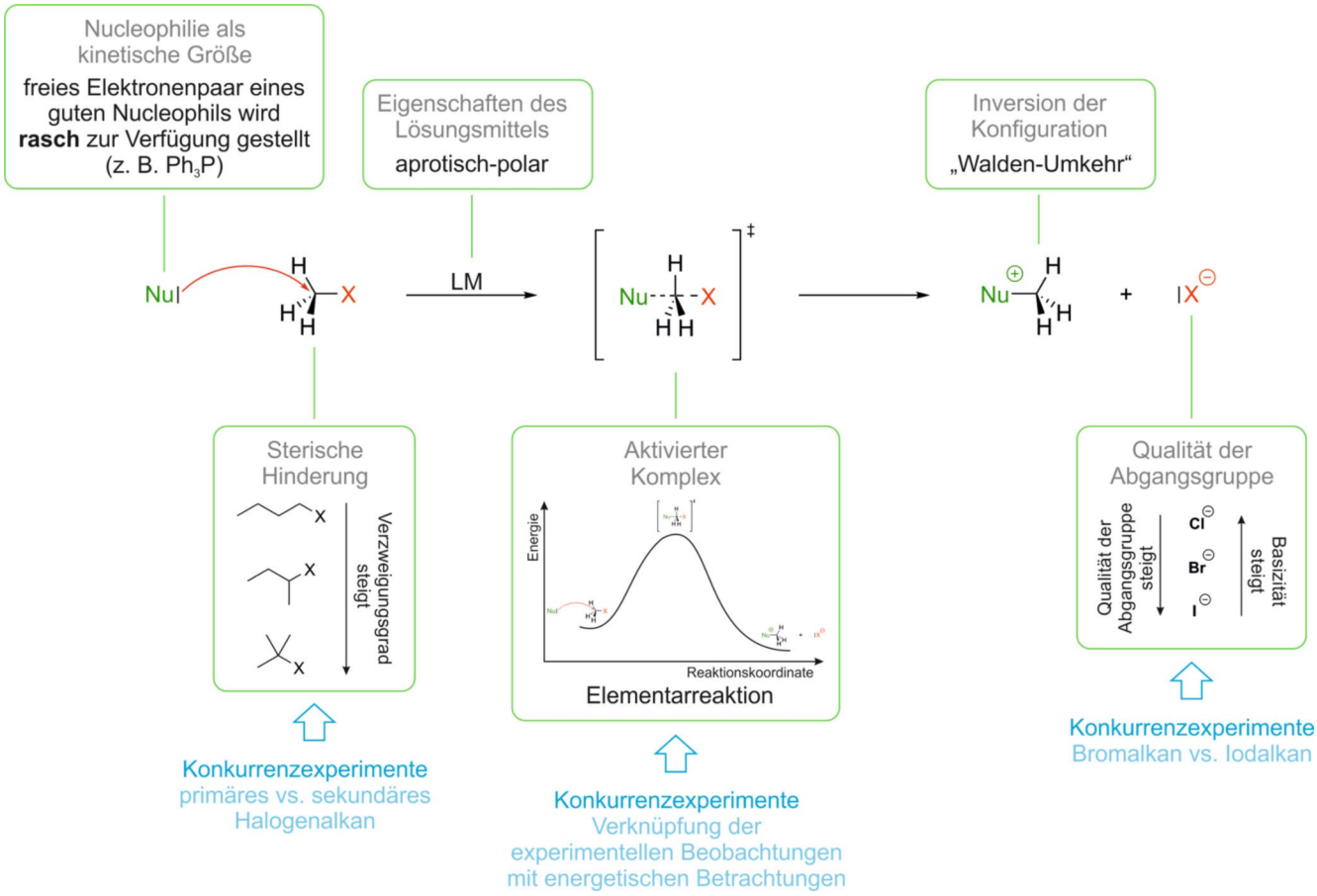


Abb. 4: Übersicht über die dem S_N2-Mechanismus zugrunde liegenden Konzepte und die Anknüpfungspunkte für eine experimentelle Erschließung.

nenbildung anhand der Änderung des Leitwerts der Reaktionslösungen messbar ist. Variiert wird bei den Experimenten das jeweilige Substrat, denn mit höherem Verzweigungsgrad steigt auch die sterische Hinderung. Verglichen werden dabei primäre und sekundäre Halogenalkane – konkret a) 1-Brombutan, b) 2-Brombutan, c) 1-Iodbutan und d) 2-Iodbutan – um den jeweiligen Effekt, den die unterschiedlich starke Verzweigung auf den Verlauf der Reaktion hat, genauer beobachten zu können. Dabei spielen auch die Bindungswinkel eine große Rolle. Während das Edukt eine tetraedrische Form mit Bindungswinkeln von ca. 109° aufweist, betragen die Bindungswinkel zwischen Nucleophil und Substituenten sowie zwischen Substituenten und Abgangsgruppe im aktivierten Komplex jeweils nur ca. 90°. Dies führt auf dem Weg von den Edukten zum Übergangszustand zu einer Zunahme der Spannung, die sich erst im Zuge des Austritts der Abgangsgruppe wieder löst. Je sterisch anspruchsvoller das Edukt und je energiereicher der aktivierte Komplex liegt, desto höher liegt auch der Übergangszustand und desto langsamer verläuft die Reaktion. Das Produkt weist wieder Bindungswinkel von ca. 109° auf.

Für die experimentelle Untersuchung haben wir eine Analytik gewählt, über die schon oft im Zusammenhang mit der Beobachtung von Reaktionsverläufen berichtet wurde [10,11,12]. Es werden Leitwertmessungen der Reaktionslösungen durchgeführt und die jeweiligen Änderungen beobachtet. Dazu werden ungeladene Edukte eingesetzt, die im Verlauf der Reaktion geladene Produkte bilden (Abb. 5). Diese können mit Hilfe eines Digitalmultimeters oder eines Chemophons, das die Messwerte als akustisches Signal ausgibt, erfasst werden. Eine rasche *quantitative* Umsetzung wäre dabei zwar wünschenswert, steht aber im Gegensatz zu vielen anderen Experimenten [13,14] nicht im Zentrum der Betrachtung und ist infolge der geringen Reaktionstemperatur und der Kürze der Reaktionsdauer auch nicht erreichbar [15]. Die Experimente sind so konzipiert, dass sie mit einer einfachen Analytik und Durchführung schon nach kurzer Zeit Hinweise zum Verlauf der Reaktion liefern und dabei auf Großgeräteanalytik verzichten [16], die in Schulen ja ohnehin nicht vorhanden ist. Ohne eine solche Analytik lässt sich der Mechanismus zwar nicht vollständig aufklären, aber es sind dennoch wichtige Beobachtungen möglich, die einen Rückschluss auf den tatsächlichen Verlauf erlauben.

Die Durchführung der Experimente als kinetische Konkurrenzexperimente soll die Untersuchung des Einflusses der Substratstruktur auf den energetischen Verlauf der Reaktion erlauben und somit die Erarbeitung des Konzepts der sterischen Hinderung. Läuft die Reaktion schnell, d.h. über einen energieärmeren Übergangszustand ab, werden rasch Ionen gebildet, die für einen steigenden Leitwert der Lösung sorgen.

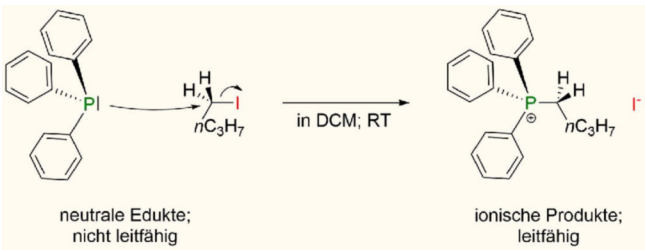


Abb. 5: Gewähltes Reaktionssystem, um den Einfluss der sterischen Hinderung bei S_N2-Reaktionen untersuchen zu können. Das Entstehen ionischer Produkte ermöglicht die Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch Leitwertmessungen.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Verläuft eine Reaktion langsamer, entstehen auch die Ionen langsamer, weil die Produkte über einen energiereicheren Übergangszustand gebildet werden. Ein weiteres Konzept, das mit dem entwickelten experimentellen Setup untersucht werden kann, ist die Nucleofugie, konkret die von Halogenidionen, z. B. Bromid und Iodid. Bei jeweils identischem Kohlenstoffgerüst sollten Elektrophile mit besseren Abgangsgruppen schneller Ionen erzeugen als solche mit schlechteren, da erstere auch in diesem Fall über einen niedrigeren Übergangszustand reagieren. Die Abgangsgruppenqualität ist dabei umgekehrt proportional zur Basizität: Je geringer die Basizität des Halogenid-Ions ist, desto besser ist seine Abgangsgruppenqualität. Zudem sorgt die Abspaltung einer größeren Abgangsgruppe wie Iodid zu einer stärkeren sterischen Entspannung als die Abspaltung der kleineren Abgangsgruppe Bromid. Im vergleichsweise unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan sollte ferner eine bessere Löslichkeit von Iodid als „weicherem Ion" zu erwarten sein.
Die vier folgenden Experimente können zum Nachweis der Substitution auch als Einzelexperimente durchgeführt werden. Um Aussagen über die sterische Hinderung und deren Einfluss auf den Reaktionsverlauf treffen zu können, müssen aber mindestens zwei wie beschrieben als Konkurrenzexperiment durchgeführt werden. Die besten Aussagen lassen sich natürlich aus der Kombination aller vier Experimente gewinnen. Die Chemikalien sind bewusst so ausgewählt, dass die Lösungen nicht giftig und einfach handhabbar sind, vor allem aber, dass sie keine oder nur eine sehr geringe Eigenleitfähigkeit aufweisen, wodurch die Effekte beim Leitwertanstieg deutlicher werden. Die Substrate 1-Chlorbutan und 2-Chlorbutan lieferten leider keine brauchbaren Ergebnisse, da die Unterschiede der Leitwerte insgesamt zu gering waren. Eine Durchführung für den Nachweis der Halogenid-Ionen durch die Fällung mit Silbernitrat haben wir bereits an anderer Stelle beschrieben [9].

4. Detailkonzeption neuer Experimente

4.1 Vorbemerkungen

Die hier vorgestellten Experimente wurden so konzipiert, dass sie mit einfacher und zugleich robuster Analytik untersucht werden können. Nichtsdestoweniger wurden die Ergebnisse mittels ^{31}P-NMR-spektroskopischer Untersuchungen abgesichert. Alle verwendeten Chemikalien können über den Chemikalienhandel bezogen werden (z. B. Sigma-Aldrich). Für den Aufbau der Reaktionsapparatur müssen je nach Messmethode ca. 10–15 Minuten eingeplant werden. Die Durchführung dauert pro Experiment ca. 5 Minuten.
Bei der Durchführung der Experimente sind die gesetzlich vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einzuhalten. So sind Schutzbrille, Kittel und Handschuhe zu tragen und alle Arbeiten unter dem Abzug durchzuführen. Nach Abschluss der Experimente können alle Reaktionsgemische neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

4.2 Reaktions- und Messapparatur

Als Reaktions- und Messapparatur dient ein Versuchsaufbau zur computergestützten Verfolgung der Leitfähigkeitsänderung, den wir bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben haben [9] (Abb. 6).
Anstelle des mittlerweile nicht mehr erhältlichen *VOLTCRAFT® VC 920* kommt das Modell *VC 850* desselben Herstellers inkl. mitgelieferter Software zum Einsatz. Mit einem vereinfachten Versuchsaufbau kann die Leitfähigkeit auch mit einem Chemophon beobachtet werden. In beiden Fällen werden Edelstahlelektroden verwendet, deren Leiterfläche durch eine Polyamid-Beschichtung normiert wurde [3]. Damit wird verhindert, dass variierende Füllstände der Reaktionsgefäße die Messung beeinflussen.

4.3 Experiment: Reaktion von a) 1-Brombutan, b) 2-Brombutan, c) 1-Iodbutan und d) 2-Iodbutan mit Triphenylphosphan

Materialien: 4 Zweihalskolben (NS14,5, 15 mL), Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 2 mm), 2 Edelstahlelektroden (15 cm, ∅ 2 mm, polyamid-beschichtet), Magnetrührer, 4 Magnetrührstäbchen (1 cm), 4 Magnetrührstäbchen (2 cm), 8 Bechergläser (25 mL, hohe Form), Stativmaterial, Waage, Löffelspatel, 5-mL-Messpipette mit Peleusball, Einwegspritzen (5 mL) mit Kanüle
Für quantitative Messungen: Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle, Wechselspannungsquelle (6 V), PC, Schnittstellenkabel, 3 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen
Für qualitative Messungen: Chemophon, 2 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen
Chemikalien: Dichlormethan (aufbewahrt über Molsieb 4 Å) (GHS07, GHS08), Triphenylphosphan (GHS07, GHS08), 1-Brombutan (GHS02, GHS07, GHS09), 2-Brombutan (GHS02), 1-Iodbutan (GHS02, GHS06), 2-Iodbutan (GHS02, GHS07)
Durchführung: Vorbereitend werden jeweils 5 mL einer Triphenylphosphan-Lösung ($c = 2\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$) angesetzt. Hierzu werden 2,62 g Triphenylphosphan (≙ 10 mmol) in einem 25-mL-Becherglas mit 5 mL Dichlormethan versetzt und auf dem Magnetrührer bis zum vollständigen Lösen gerührt. In ein weiteres Becherglas werden 3 mL 1-Brombutan gegeben. Die Einheit aus Teflon-Stopfen und Edelstahl-Elektroden wird in das Becherglas mit der 1-Brombutan-Lösung getaucht und die Eigenleitfähigkeit bestimmt. Die Elektroden-Einheit wird gereinigt, die Triphenylphosphan-Lösung in den Zweihalskolben

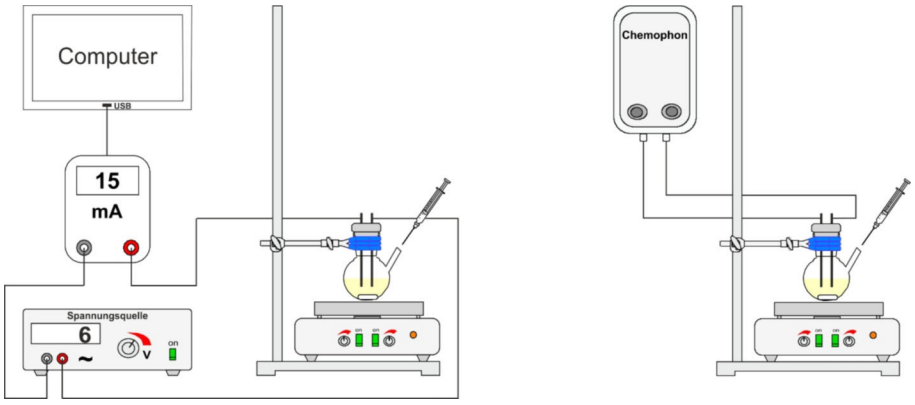


Abb. 6: Versuchsaufbauten zur digitalen Leitwertmessung (links) und zur akustischen Leitwertmessung mit dem Chemophon (rechts).

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

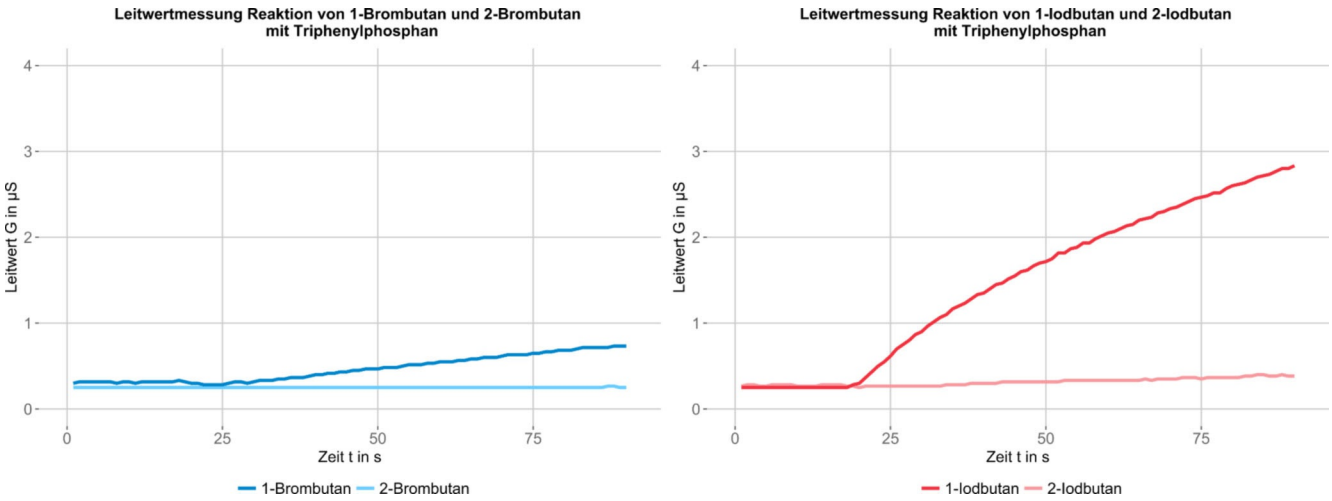


Abb. 7: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktionen von 1-Brombutan und von 2-Brombutan mit Triphenylphosphan (links) sowie der Reaktionen von 1-Iodbutan und von 2-Iodbutan (rechts).

gefüllt und dieser mit der Elektrodeneinheit verschlossen. Der Rührmotor wird eingeschaltet (400 rpm), und aus dem Becherglas werden 1,1 mL des 1-Brombutans (≙10 mmol) mit einer Einwegspritze aufgenommen. Anschließend wird mit der Aufzeichnung der Stromstärke in µA mittels Digital-Multimeter und angeschlossenem PC begonnen. Nach 15 s wird die 1-Brombutan-Lösung zügig eingespritzt und die Veränderung der gemessenen Stromstärke über einen Zeitraum von weiteren 75 s beobachtet. Alternativ kann bei gleicher Durchführung das Chemophon zur akustischen Wahrnehmung der Leitfähigkeitsänderung verwendet werden.

Das Experiment wird, abgesehen von der Variation der Halogenalkane, unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit b) 2-Brombutan (10 mmol ≙1,1 mL), c) 1-Iodbutan (10 mmol ≙1,1 mL) und d) 2-Iodbutan (10 mmol ≙1,2 mL) wiederholt.

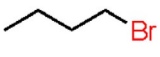
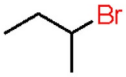
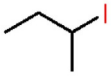
Auswertung: Die Ausgangslösungen zeigen keine mit dem Digital-Multimeter messbare Eigenleitfähigkeit. Mit dem Chemophon kann 1 Knacken pro s wahrgenommen werden. Werden die Lösungen von Triphenylphosphan und Halogenalkan vermischt, wird das jeweilige Gemisch innerhalb des Messintervalls von 75 s zunehmend elektrisch leitend (Abb. 7).

Aus den ungeladenen (neutralen) Edukten haben sich geladene (ionische) Produkte gebildet. Die primären Halogenalkane erreichen dabei höhere Werte als die sekundären, die Iodbutane zudem höhere als die Brombutane (Tab. 1).

Die sterisch insgesamt anspruchsvolleren Substituenten führen dazu, dass die aktivierten Komplexe der sekundären Halogenalkane energiereicher werden als die der primären. Das erhöht die Aktivierungsenergie und führt zu einer langsameren Reaktion (Abb. 8 und Abb. 9). Die höheren Leitwerte für die Reaktionen mit den Iodbutanen zeigen, dass Iodid eine bessere Abgangsgruppe als Bromid ist und die Reaktionen schneller ablaufen als bei den entsprechenden Brombutanen. Die relative Energie der aktivierten Komplexe ist daher für die Reaktionen mit den Iodbutanen niedriger. Die Qualität der Abgangsgruppe hängt u. a. mit der Basizität zusammen, denn gute Abgangsgruppen sind die konjugierten schwachen Basen von starken Säuren. Die schwache Base Iodid mit der korrespondierenden starken Iodwasserstoffsäure (pKs ≈ −9,5) ist somit eine bessere Abgangsgruppe als Bromid mit der korrespondierenden Bromwasserstoffsäure (pKs ≈ −8,8) [17].

Insgesamt werden innerhalb des Reaktionszeitraums jedoch nur vergleichsweise niedrige Leitwerte unterhalb von 3 µS erreicht. Die Effekte der sekundären Halogenalkane können nur noch mit dem Digital-Multimeter, aber nicht mehr mit dem Chemophon voneinander unterschieden werden. Dies liegt daran, dass die Reaktion insgesamt sehr langsam verläuft und es sehr lange dauert, bis in quantitativen Mengen das Produkt entsteht.

Tab. 1: Ergebnisse der quantitativen und qualitativen Leitwertmessung der Reaktion von 1-Brombutan, 2-Brombutan, 1-Iodbutan und 2-Iodbutan mit Triphenylphosphan nach 90 s.

	Digitalmultimeter (VOLTCRAFT® VC 850)	Chemophon
$Ph_3\overline{P}$ + 	Leitwert steigt von 0,3 µS auf 0,7 µS	Von 1 Knacken pro s zu 4 Doppelknacken pro s
$Ph_3\overline{P}$ + 	Leitwert bleibt unverändert bei 0,3 µS	Von 1 Knacken pro s zu 2 Doppelknacken pro s
$Ph_3\overline{P}$ +	Leitwert steigt von 0,3 µS auf 2,8 µS	Von 1 Knacken pro s zu durchgängigem „Knattern“
$Ph_3\overline{P}$ + 	Leitwert steigt von 0,3 µS auf 0,4 µS	Von 1 Knacken pro s zu 2 Doppelknacken pro s

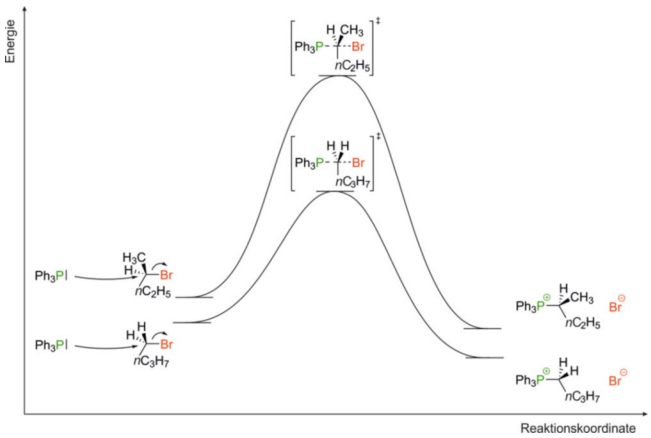


Abb. 8: Energiediagramm für die Reaktionen von 1-Brombutan (untere Energiekurve) und 2-Brombutan (obere Energiekurve) mit Triphenylphosphan.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

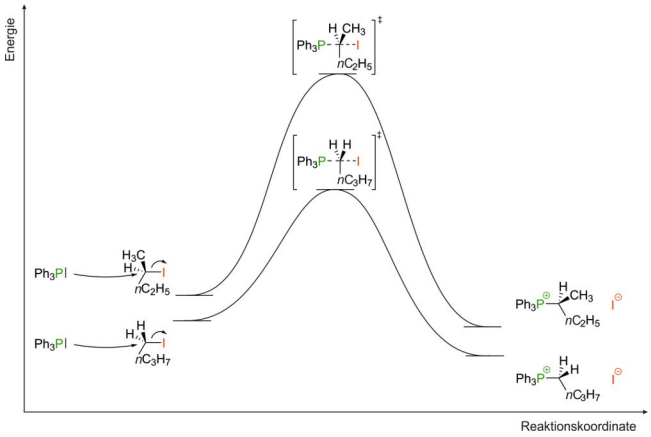


Abb. 9: Energiediagramm für die Reaktionen von 1-Iodbutan (untere Energiekurve) und 2-Iodbutan (obere Energiekurve) mit Triphenylphosphan.

5. Fazit

Mit den hier vorgestellten einfachen Konkurrenzexperimenten wird der Fokus der mechanistischen Betrachtung auf das Konzept der sterischen Hinderung gelenkt. In vier Experimenten lässt sich mit einer einfachen Analytik der Einfluss der sterischen Hinderung auf den Verlauf einer S_N2-Reaktion gut beobachten und deuten. Durch ein Einzelexperiment ist dies nicht möglich, aber aus der Kombination aller können qualitative energetische Betrachtungen mit dem Reaktionsverlauf verknüpft werden. Neben dem Einfluss der sterischen Hinderung bei primären und sekundären Halogenalkanen können die Abgangsgruppenqualitäten von Iodid und Bromid miteinander verglichen werden. Wenn zusätzlich noch Experimente zur Nucleophilie, zur eintretenden Inversion oder zum Nachweis der Bimolekularität durchgeführt werden, sind die wichtigsten Konzepte des S_N2-Mechanismus experimentell erschlossen. Um eine S_N2-Reaktion möglichst vollständig untersuchen zu können, müssen möglichst viele von diesen in die Betrachtung mit einbezogen werden.

Alle besprochenen Konzepte finden sich auch in den Basiskonzepten der Chemie wieder [18]. Unter das Basiskonzept Donator-Akzeptor fällt der nucleophile Angriff auf das Elektrophil. Das Energiekonzept sowie das Konzept der Reaktionsgeschwindigkeit werden bei den energetischen Betrachtungen des Reaktionsverlaufs angewendet. Alle hier behandelten Konzepte sind auf weitere organisch-chemische Reaktionsmechanismen übertragbar.

Förderhinweis

Dieses Vorhaben wird aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01PL12037 sowie im Rahmen der gemeinsamen „Qualitätsoffensive Lehrerbildung“ von Bund und Ländern aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01JA1504 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

[1] Graulich, N. (2015). The tip of the iceberg in organic chemistry classes: how do students deal with the invisible? Chem. Educ. Res. Pract. **16**/1, 9–21.
[2] Kraft, A., Strickland, A., Bhattacharyya, G. (2010). Reasonable reasoning: multi-variate problem-solving in organic chemistry. Chem. Educ. Res. Pract. **11**/4, 281–292.
[3] Trabert, A., Eckert, F., Schween, M. (2016). Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen. CHEMKON **23**/4, 163–169.
[4] Grimme, S., Schreiner, P. (2011). Steric Crowding Can Stabilize a Labile Molecule: Solving the Hexaphenylethane Riddle. Angew. Chem. Int. Ed. **50**/52, 12639–12642.
[5] Charton, M. (1975). Steric Effects. III. Bimolecular Nucleophilic Substitution. J. Am. Chem. Soc. **97**/13, 3694–3697.
[6] Schwartz, D., Bransford, J. (1998). A Time for Telling, Cogn. Instr. **16**/4, 475–522.
[7] Roelle, J., Berthold, K. (2016). Effects of comparing contrasting cases and inventing on learning from subsequent instructional explanations. Instr. Sci. **44**/2, 147–176.
[8] Schmitt, C., Trabert, A., Schween, M. (2016). S_N2-Konkurrenzreaktionen: Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte. PdN-ChiS **65**/1, 37–42.
[9] Curran, T., Mostovy, A., Curran, M., Berger, C. (2016). Introducing Aliphatic Substitution with a Discovery Experiment Using Competing Electrophiles. J. Chem. Educ. **93**/4, 757–761.
[10] Phan, T., Nolte, C., Kobayashi, S., Ofial, A., Mayr, H. (2009). Can One Predict Changes from S_N1 to S_N2 Mechanisms? J. Am. Chem. Soc. **131**/32, 11392–11401.
[11] Newton, T., Hill, B. (2004) Using Conductivity Devices in Nonaqueous Solutions II: Demonstrating the S_N2 Mechanism. J. Chem. Educ. **81**/1, 61–62.
[12] Pace, R., Regmi, Y. (2006) The Finkelstein Reaction: Quantitative Reaction Kinetics of an S_N2 Reaction Using Nonaqueous Conductivity, J. Chem. Educ. **83**/9, 1344–1348.
[13] Esteb, J., Magers, J., McNulty, L., Morgan, P., Wilson, A. (2009). A Simple S_N2 Reaction for the Undergraduate Organic Laboratory, J. Chem. Educ. **86**/7, 850–852.
[14] Wright, S. (1992). A Demonstration of the S_N2 Reaction and the Effects of Structure, Leaving Group, and Solvent, J. Chem. Soc. Educ. **69**/3, 235–236.
[15] Buss, A., Warren, S. (1985). The stereocontrolled Horner-Wittig Reaction: synthesis of distributed alkenes. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2307–2325.
[16] Sibbald, P. (2015). Nucleophilic substitution reactions using phosphine nucleophiles: An Introduction to Phosphorus-31 NMR. J. Chem. Educ. **92**/3, 567–570.
[17] Trummal, A., Lipping, L., Kaljurand, I., Koppel, I., Leito, I. (2016). Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide. J. Phys. Chem. A **120**/20, 3663–3669.
[18] Demuth, R., Ralle, B., Parchmann, I. (2005). Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. CHEMKON **12**/2, 55–60.

Eingegangen am 11. Oktober 2017
Angenommen am 22. Dezember 2017
Online veröffentlicht am 11. Juli 2018

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Teil III

Schluss

6 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass alle drei konsekutiven Lerngelegenheiten und das Lehrkonzept in der konzipierten Form umgesetzt werden konnten. Die Lerngelegenheiten bieten innerhalb eines strukturierten fachwissenschaftlichen und fachdidaktischen Überbaus theoretische und laborpraktische Formate zur Förderung prozessorientierter und konzeptbasierter Erklärungsstrategien und sind zur Implementation in hochschuldidaktische Lehr-Lern-Arrangements geeignet. In diesem Zusammenhang sind sie untereinander sowie zu weiteren, nach demselben Ansatz entwickelten Lerngelegenheiten anschlussfähig. Die integrierten Versuche liefern unmittelbar und zuverlässig reproduzierbar aussagekräftige Informationen; der Durchführungs-, Auswertungs- und Zeitaufwand bleibt auf ein Minimum begrenzt. Die kostengünstigen, gut handhabbaren und vergleichsweise ungefährlichen Chemikalien, die ausschließlich in niedrigkonzentrierten Ansätzen zur Reaktion gebracht werden, verursachen einen akzeptablen Kostenaufwand bei zugleich vertretbarem Gefährdungspotential, sodass die Lerngelegenheiten den Rahmenbedingungen der hochschuldidaktischen Praxis im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien gerecht werden. Die Verwendung aufwendiger spektroskopischer Verfahren ist nicht erforderlich. Anzumerken ist, dass die in den Versuchen ermittelten Leitwerte ausschließlich relative Aussagen zu Reaktionsverläufen erlauben und ebenso wie die Veränderungen des pH-Werts oder der Farbe der Reaktionsgemische lediglich Indizien für eingetretene Reaktionsschritte darstellen. Diese Indizien führen jedoch in Verbindung mit der strukturtheoretischen Analyse und der Abgrenzung zu Konkurrenzreaktionen oder Blindproben zur vollständigen kausalen Erklärung der aufgeworfenen Problemstellungen und lassen in fast allen Fällen jeweils nur eine plausible Deutung zu. Zusätzlich wurden alle Informationen mittels spektroskopischer Analysen fachwissenschaftlich abgesichert und entsprechen den Tatsachen.

Die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse bietet erstmals die Chance, den Reaktionsmechanismus schrittweise anhand dreier separater Reaktionen prozessorientiert zu erarbeiten, wohingegen kaum Ansatzpunkte für defizitäre produktorientierte Erklärungsstrategien vorliegen. Durch den Ausschluss alternativer Reaktionswege steht die zweischrittige Additions-Eliminierungs-Reaktion mit anschließender Brønsted-Säure-Base-Reaktion stets im Mittelpunkt der Betrachtung. Eine Einschränkung des entworfenen Konzepts stellt die Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP dar, die zwar eine strukturtheoretische Vorhersage des Eliminierungs-Schritts erlaubt, im Experiment jedoch nur zum Additions-Produkt führt. Zwar bietet diese Reaktion anderweitiges didaktisches Potential in Form der Diskussion neutraler Nucleophile und aus dem Additions-Schritt hervorgehender zwitterionischer Zwischenstufen, jedoch erscheint zur differenzierten Betrachtung des Eliminierungs-

Schritts der Ersatz von 4-DMAP durch ein geeigneteres Nucleophil nötig. Nicht zuletzt aufgrund der relativ hohen Gefährdungseinstufung von 4-DMAP erfolgte die Prüfung entsprechender Alternativen, die allerdings erfolglos blieb.

Die Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte eröffnet einen differenzierten konzeptbasierten Zugang zu den Wirkungsweisen mesomerer und induktiver Effekte sowie deren Stellungsabhängigkeit und bildet die relevanten Facetten trennscharf ab. Das didaktische Potential dieser Lerngelegenheit liegt insbesondere im aus fachdidaktischer Perspektive eher ungewohnten reaktionsmechanistischen Kontext sowie der in diesem Zusammenhang erforderlichen Detailtiefe strukturtheoretischer Betrachtungen begründet. Erst auf der Ebene von Lewis-Formeln und Orbitaldarstellungen können die Effekte widerspruchsfrei erschlossen und der Einfluss von Strukturmerkmalen auf die Reaktivität kausal erklärt werden. Vereinfachte, oftmals dem reaktionsmechanistischen Kontext der S_EAr-Reaktion entlehnte Kategorisierungen elektronischer Substituenteneffekte sind in diesem Zusammenhang nicht zielführend. Zugleich ist die Lerngelegenheit in dieser Form an die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse anschlussfähig, die nicht nur relevantes Vorwissen, sondern auch eine geeignete Analytik zur Verfügung stellt. Die einfache und robuste Möglichkeit, den Reaktionsverlauf unmittelbar anhand der Leitfähigkeit und des pH-Werts der Reaktionsgemische zu verfolgen, stellt den entscheidenden Vorteil gegenüber bestehenden Formaten dar.[132–136] Auch wenn diese die Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte mitunter im selben reaktionsmechanistischen Kontext erschließen,[132,133,136] erlauben die verwendeten spektroskopischen[132] bzw. volumetrischen[133,136] Analyseverfahren keine direkte Verfolgung des Reaktionsverlaufs und werden den Rahmenbedingungen des Studiengangs Chemie für das Lehramt an Gymnasien hinsichtlich Durchführungs-, Auswertungs- und Zeitaufwand kaum gerecht. Das kompakte, zielgerichtete Konzept der Lerngelegenheit ermöglicht hingegen die schnelle und flexible Kombination verschiedener CC-Sets sowie eine leichte Integration neuer Fallbeispiele und bietet darüber hinaus den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Etablierung umfangreicher CPOE-Zyklen innerhalb der konzeptionellen und organisatorischen Vorgaben.

Die Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erschließt erstmals einen Syntheseweg zum schrittweisen selektiven Aufbau von Kohlenstoffgerüsten für fachdidaktische Zwecke und erlaubt nicht nur dessen strukturtheoretische Vorhersage, sondern auch die Abbildung in einem einfachen Modellexperiment. Die zweischrittige Sequenz aus einer Brønsted-Säure-Base- und einer nachfolgenden S_N2-Reaktion kann vollumfänglich durch Vorwissen aus bestehenden Lerngelegenheiten erklärt werden und wird den Ansprüchen gerecht, die neuartige Lehrkonzepte an Aufgabenformate zum kausalen evidenzgestützten Argumentieren in unbekannten reaktionsmechanistischen Kontexten stellen. In der Fortführung sowohl des didaktischen Konzepts als auch des laborpraktischen Ansatzes zeigt sie, dass die entwickelte Vorgehensweise unter Erhalt der erläuterten Vorteile auch zur Erarbeitung bislang in fachdidaktischen Kontexten nicht verfügbarer Reaktionen geeignet ist. Die in der begleitenden Blindprobe eintretende Nebenreaktion von TBD mit Acetonitril, die zu einer weiteren S_N2-Reaktion

führt, stellt letztlich keine Einschränkung des Konzepts dar, da sie in der Zusammenführung vorliegender Indizien eindeutig von der Hauptreaktion unterscheidbar ist. Der Ausschluss einer solchen Nebenreaktion erscheint zwar durch die Verwendung alternativer Kombinationen nicht C-H-acider Lösungsmittel mit Neutralbasen grundsätzlich möglich, führte jedoch in umfangreichen Prüfungen zu anderweitigen, schwerwiegenderen Limitationen des Reaktionssystems, sodass auf eine weitere Optimierung verzichtet wurde.

Das Lehrkonzept zu ProfiWerk und PraxisLab Chemie eröffnet Studierenden die Chance, weiterführende Fähigkeiten zur Vermittlung fachgerechter Denkweisen zu erlernen, indem es den zugrundeliegenden Gestaltungsansatz expliziert und sukzessive von der Entwicklung verständnisorientierter Lerngelegenheiten über die Erprobung darauf begründeter Unterrichtseinheiten bis hin zu deren Reflexion zur Anwendung bringt. Das hochschuldidaktische Konzept für den Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien wurde hierzu erfolgreich in einen übergeordneten theoretischen und curricularen Rahmen integriert, der den Ansprüchen an eine zeitgemäße universitäre Lehrerbildung gerecht wird. Die konsekutiven Module ProfiWerk und PraxisLab bieten für alle Teilschritte geeignete Formate, die entlang eines kontinuierlichen Übergangs von der universitären Bildung hin zum unterrichtlichen Handeln systematisch Bezüge zwischen relevanten fachwissenschaftlichen, fachdidaktischen und bildungswissenschaftlichen Inhalten herstellen. Die inhaltliche Anschlussfähigkeit ist über alle Teilschritte gegeben und stellt einen konzeptionellen Fortschritt zur bisherigen Studienstruktur dar. Erste Ergebnisse der begleitenden Evaluation zeigen, dass die Studierenden die Qualität des Lehrkonzepts sehr hoch bewerten und über den Verlauf der Module insbesondere eine Verbesserung fachspezifischer Kompetenzen wahrnehmen. Eine Einschränkung besteht bislang durch die ausschließliche Ausrichtung auf Reaktionsmechanismen und übergeordnete Modelle der Organischen Chemie in der Sekundarstufe II. Grundsätzlich erscheint das Lehrkonzept jedoch auch zur Integration von Inhalten der Allgemeinen und Anorganischen Chemie geeignet, die eine Ausweitung auf den Unterricht der Sekundarstufe I erlauben.

7 Fazit und Ausblick

Chemisches Denken entspricht in der Organischen Chemie einem vorwärtsgerichteten Denken in Schritten, Alternativen und Vergleichen, das in der Verknüpfung theoretischer Argumente und experimenteller Evidenz zum Ziel führt: der schlüssigen Erklärung bekannter und der Vorhersage neuer Reaktionen. Chemisches Denken zu lernen bedeutet, diesen Denkprozess stets fortzuführen und sukzessive erworbenes Wissen progressiv und produktiv einzusetzen. Diese Aufgabe stellt für Studierende Herausforderung und Chance zugleich dar. Ein reproduktives Lernen und schlichtes Akkumulieren vorliegender Erkenntnisse wird den gestellten Ansprüchen kaum gerecht. Vielmehr ist ein reflektives Lernen und eine aktive Teilhabe am Erkenntnisgewinn gefordert, die in der Organischen Chemie erst durch den Einsatz prozessorientierter reaktionsmechanistischer Problemlösungs- und Erklärungsstrategien möglich wird, in die vielfältige Fachkonzepte integriert werden. Für Studierende des gymnasialen Lehramts umfasst ein entsprechender Lernprozess nicht nur den eigenständigen Erwerb fachgerechter Denkweisen, sondern auch die Aufgabe, Schülerinnen und Schülern deren Erlernen zu eröffnen. Dass die Gelegenheit, einen solchen Lernprozess zu initiieren, in der Vergangenheit häufig ungenutzt blieb, liegt nicht zuletzt an der geringen Verfügbarkeit geeigneter Lerngelegenheiten und Lehrkonzepte im Studiengang Chemie für das Lehramt an Gymnasien – einer Forschungslücke in der Hochschuldidaktik, die mit dieser sowie der zeitgleich entstandenen Dissertation von Schmitt nachhaltig geschlossen wurde.

Das Ziel dieser Dissertation, Lerngelegenheiten und ein Lehrkonzept zu schaffen, die Studierenden einen zeitgemäßen, erkenntnis- und lerntheoretisch angemessenen Zugang zum Erlernen und Vermitteln fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien der Organischen Chemie eröffnen, wurde ausgehend von diagnostizierten Defiziten in einem entwicklungsforschenden Prozess erreicht. Die Charakteristika *Chemischen Denkens* wurden aus erkenntnistheoretischer, der Prozess des *Chemischen Denken Lernens* aus lernpsychologischer sowie die Ansätze zugehöriger Lehrkonzepte in der Organischen Chemie aus fachdidaktischer Perspektive gerahmt, Bezüge zwischen diesen hergestellt und daraus Gestaltungskriterien für den Entwicklungsprozess definiert. Die Zielsetzung wurde entlang dieser Gestaltungskriterien in Form von vier Forschungsfragen konkretisiert und mit der Konzeption dreier Lerngelegenheiten und eines Lehrkonzepts operationalisiert. Die Ergebnisse der Entwicklungsarbeit wurden in fünf Publikationen dargelegt, in denen die Forschungsfragen vollständig beantwortet werden.

Die Lerngelegenheiten sind auf jeweils ein Merkmal Chemischen Denkens in der Organischen Chemie ausgerichtet, das innovativ in einen Kontext eingebettet ist, der zugleich

grundlegende studien- und schulrelevante Reaktionsmuster und Fachkonzepte umfasst. Die Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse ermöglicht das Erlernen fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien zur Analyse, Erklärung und Vorhersage eines mehrschrittigen Reaktionsmechanismus und stellt die Prozessorientierung in den Mittelpunkt. Die Lerngelegenheit zum übergeordneten Konzept elektronischer Substituenteneffekte bietet umfangreiche Gelegenheiten zur Konzeptentwicklung, -anwendung und -erweiterung und richtet entsprechend den Fokus auf die Konzeptbasierung. Die Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eröffnet Chancen zum kausalen mechanistischen Argumentieren zu unbekannten Reaktionen. Sie unterstreicht die Bedeutung des Transfers als »Königsdisziplin« Chemischen Denkens und stellt die enge Verknüpfung von Erkenntnisgewinn und Erkenntnisanwendung in der Organischen Chemie heraus. Ein Alleinstellungsmerkmal der Lerngelegenheiten ist, dass sie jeweils eine vollständige Infrastruktur bieten, innerhalb derer strukturtheoretische Erkenntnisse und experimentelle Evidenz unmittelbar miteinander verknüpft und daraus Erklärungen entwickelt werden können. Zur Datenerhebung wird völlig auf aufwendige spektroskopische und volumetrische Analyseverfahren verzichtet. Stattdessen erfolgt die Plausibilisierung von Reaktionsverläufen durch die Integration theoretischer Argumente und eindeutiger, einfach zu ermittelnder Indizien, sodass der Fokus jederzeit auf die eigentliche Reaktion gerichtet bleibt – auch dann, wenn Nebenreaktionen unvermeidbar sind. Dieses Format schafft entscheidende Vorteile für die Einbettung in Lehr-Lern-Arrangements zur universitären Lehrerbildung, in denen andernfalls eine eigenständige laborpraktische Datenerhebung kaum möglich wäre. Die Reaktionssysteme der Lerngelegenheiten sind so gestaltet, dass sie bezüglich der Reaktionsmechanismen, zugehöriger Fachkonzepte und verwendeter Analyseverfahren kohärent und untereinander sowie zu weiteren Lerngelegenheiten kompatibel sind. Durch eine vernetzte Verwendung spielen die Lerngelegenheiten ihr volles didaktisches Potential aus, indem der systematische Aufbau fachgerechter Denkweisen ermöglicht und so ein Mehrwert gegenüber der Implementation einzelner Komponenten geschaffen wird. In der Zusammenführung der Lerngelegenheiten beider Dissertationen entsteht eine umfassende Lernumgebung, die mit organischen Säure-Base-Reaktionen, Additions-, Substitutions- und Eliminierungsreaktionen sowie den übergeordneten Konzepten elektronischer Substituenteneffekte und sterischer Hinderung maßgebliche Teile einführender universitärer Curricula und schulrelevanter Inhalte der Organischen Chemie abdeckt.

Das Lehrkonzept zu ProfiWerk und PraxisLab Chemie setzt die Idee des dargelegten Ansatzes auf höherer Ebene fort und schlägt die Brücke zwischen dem Erlernen Chemischen Denkens auf universitärem Niveau und dessen Vermittlung im schulischen Handlungskontext. Es ermöglicht fortgeschrittenen Studierenden, eigenständig entwicklungsforschend tätig zu werden und den Gestaltungsprozess von der theoretischen Analyse geeigneter Fachgegenstände über deren didaktische Modellierung bis hin zum darauf gestützten Unterricht zu vollziehen. In dieser Form wird das Lehrkonzept nicht nur fachspezifischen Ansprüchen des Studien- und Unterrichtsfachs Chemie, sondern auch übergeordneten Bedarfen einer integrativen und kohärenten Professionalisierung

angehender Lehrkräfte gerecht. Zugleich bietet es die bislang einmalige Chance, Studierenden den Erwerb fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien und deren unmittelbare Weitervermittlung innerhalb eines zusammenhängenden, speziell darauf ausgerichteten Curriculums zugänglich zu machen.

Der erreichte Forschungsstand eröffnet vielfältige Perspektiven für zukünftige Forschungsaktivitäten. Diese umfassen die Erweiterung bestehender Lerngelegenheiten und des Lehrkonzepts an Schnittstellen, die aus fachlichen oder didaktischen Gründen vorerst ungenutzt blieben, die Entwicklung neuer Lerngelegenheiten zu weiteren Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie sowie die strukturierte Evaluation der Wirksamkeit des didaktischen Ansatzes.

Für eine zukünftige Erweiterung bieten alle drei Lerngelegenheiten Möglichkeiten der Integration zusätzlicher Problemstellungen. Ausgehend von der Lerngelegenheit zum Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse besteht die Chance, einen alternativen Reaktionsweg über einen Claisen-artigen Mechanismus zu eröffnen und abzugrenzen, indem anstelle von Trifluoressigsäureethylester ein in α-Stellung deprotonierbarer Ester verwendet und mit einer sterisch anspruchsvollen, nicht-nucleophilen Base zur Reaktion gebracht wird. Ebenso erscheint analog zur Reaktion von Carboxylverbindungen auch ein nucleophiler Angriff auf Carbonylgruppen geeigneter Aldehyde und Ketone grundsätzlich möglich. Die Lerngelegenheit zur Wirkungsweise elektronischer Substituenteneffekte erlaubt die einfache Ergänzung des Reaktionssystems um vielfältige weitere Fallbeispiele substituierter Benzoesäureethylester. Zudem kann nach dem gleichen Ansatz der Einfluss von Strukturmerkmalen auf die Gleichgewichtslagen ausschließlich thermodynamisch kontrollierter Reaktionen erschlossen werden, indem in Konkurrenzreaktionen verschieden substituierte Benzoesäuren deprotoniert und strukturtheoretisch sowie evidenzgestützt Erkenntnisse zur Stabilität der jeweils korrespondierenden Base gewonnen werden. Die Lerngelegenheit zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verfügt über das Potential zur Erarbeitung alternativer Enolat-Reaktionen wie beispielsweise Aldol-artiger Reaktionen unsymmetrischer Ketone nach dem gleichen Prinzip. Mit den Modulen ProfiWerk und PraxisLab Chemie besteht ein geeignetes Lehrkonzept, das mit einer entsprechenden Anpassung des theoretischen Rahmens zu Erkenntnisgewinn und Erkenntnisanwendung nicht auf Inhalte der Organischen Chemie limitiert bleiben muss, sondern auch Themen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie sowie spezifische allgemein- und fachdidaktische Schwerpunkte integrieren kann.

Bedarf an neuen Lerngelegenheiten besteht im Bereich radikalischer Reaktionsmechanismen, die nach dem gleichen Ansatz strukturtheoretisch analysierbar sind, zur Erhebung experimenteller Daten jedoch gänzlich neue Analyseverfahren benötigen, um radikalische Spezies trennscharf von ionischen abzugrenzen. In gleicher Weise erscheinen fortgeschrittene, ausschließlich studienrelevante Themen der Organischen Chemie interessant, die Möglichkeiten zur systematischen Erweiterung des Repertoires an prozessorientierten und konzeptbasierten Problemlösungs- und Erklärungsstrategien bieten.

Didaktisches Potential zur Entwicklung neuer Lerngelegenheiten weisen in diesem Zusammenhang insbesondere die Reaktionsmechanismen konzertierter pericyclischer Reaktionen sowie das übergeordnete Konzept der Umlagerungen auf.

In ihrer Gesamtheit bietet die geschaffene Lernumgebung eine tragfähige, theoretisch und laborpraktisch fundierte Grundlage, die den Erwerb und die weitere Vermittlung fachgerechter Problemlösungs- und Erklärungsstrategien erlaubt und so dem eingangs gesetzten Ziel vollumfänglich gerecht wird. Zugleich wirft sie jedoch die Frage nach der Wirksamkeit des entwickelten Konzepts auf, die weiterführende Forschungsaktivitäten erfordert. Einhergehend mit dem Fortschreiten des Forschungsprozesses muss der Perspektivwechsel von der anwendungsorientierten fachdidaktischen Entwicklungsforschung zurück zur empirischen fachdidaktischen Lehr-Lern-Forschung vollzogen werden. Die in dieser Dissertation dargelegten Erkenntnisse bieten hierfür einen Ausgangspunkt, von dem aus der Entwurf geeigneter Forschungsdesigns, die begründete Auswahl qualitativer und quantitativer Verfahren und die Durchführung von Interventionsstudien möglich wird. Die Ergebnisse entsprechender Studien werden eine Antwort darauf geben können, ob die entwickelten Maßnahmen den diagnostizierten Defiziten Studierender im Umgang mit Problemstellungen der Organischen Chemie erfolgreich begegnen und der an dieser Stelle eingeschlagene Weg letztlich zum intendierten Ziel führt – Chemisches Denken zu lernen.

Teil IV

Anhang

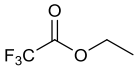
A Versuchsvorschriften

A.1 Versuchsvorschriften zu Publikation 1

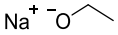
Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat

Chemikalien:

- Trifluoressigsäureethylester (GHS02, GHS07)

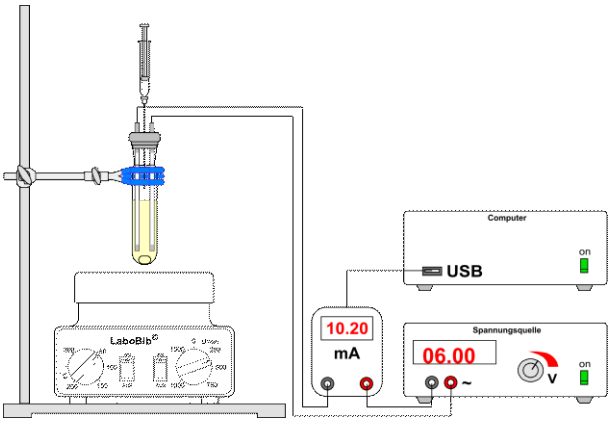


- Natriumethanolat (NaOEt, aufbewahrt unter Argon) (GHS02, GHS05), gelöst in Ethanol (GHS02, GHS07) (c = 0,05 mol/L)



- Thymolphthalein, gelöst in Ethanol (GHS02, GHS07)

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

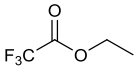
Durchführung:

1. Stellen Sie die NaOEt-Lösung (c = 0,05 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. NaOEt **luftempfindlich** ist und unter Argon gelagert werden muss,
   1.2. das vollständige Lösen von NaOEt in Ethanol einige Minuten beanspruchen kann,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** NaOEt-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL NaOEt-Lösung (≙ 0,00025 mol) im Reaktionsgefäß vor und tropfen Sie 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,12 mL Trifluoressigsäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den Trifluoressigsäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

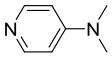
Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-(Dimethylamino)-pyridin

Chemikalien:

- Trifluoressigsäureethylester (GHS02, GHS07)

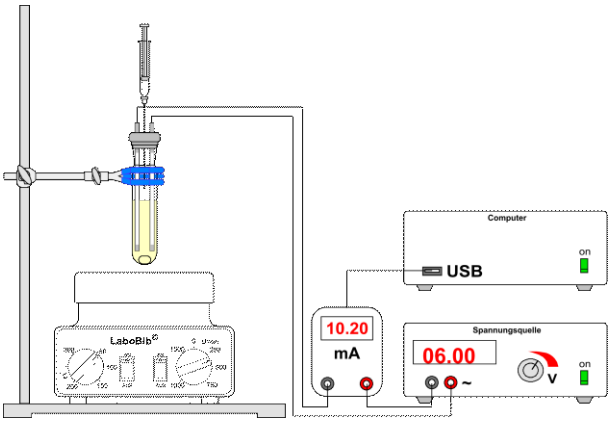


- 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) (GHS05, GHS06, GHS08, GHS09), gelöst in Ethanol (GHS02) (c = 0,05 mol/L)



- Thymolphthalein, gelöst in Ethanol (GHS02, GHS07)

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

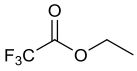
Durchführung:

1. Stellen Sie die 4-DMAP-Lösung (c = 0,05 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. 4-DMAP **giftig** ist,
   1.2. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** 4-DMAP-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL 4-DMAP-Lösung (≙ 0,00025 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,12 mL Trifluoressigsäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in µA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den Trifluoressigsäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid

Chemikalien:

- Trifluoressigsäureethylester (GHS02, GHS07)

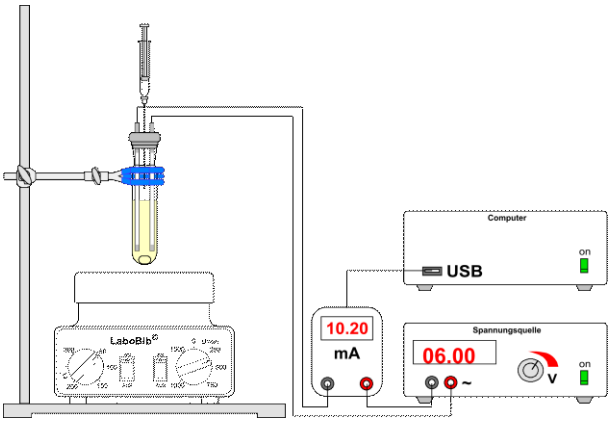


- Natriumhydroxid (NaOH) (GHS05), gelöst in Ethanol (GHS02, GHS07) (c = 0,05 mol/L)

$Na^{+}\ ^{-}OH$

- Thymolphthalein, gelöst in Ethanol (GHS02, GHS07)

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

Durchführung:

1. Stellen Sie die NaOH-Lösung (c = 0,05 mol/L) her. Beachten sie, dass

   1.1. das vollständige Lösen von NaOH in Ethanol einige Minuten beanspruchen kann,

   1.2. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** NaOH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.

2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL NaOH-Lösung (≙ 0,00025 mol) im Reaktionsgefäß vor und tropfen Sie 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu.

3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,12 mL Trifluoressigsäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.

4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.

5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den Trifluoressigsäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.

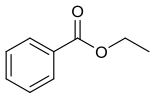
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

A.2 Versuchsvorschriften zu Publikation 2

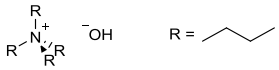
Reaktion von Benzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

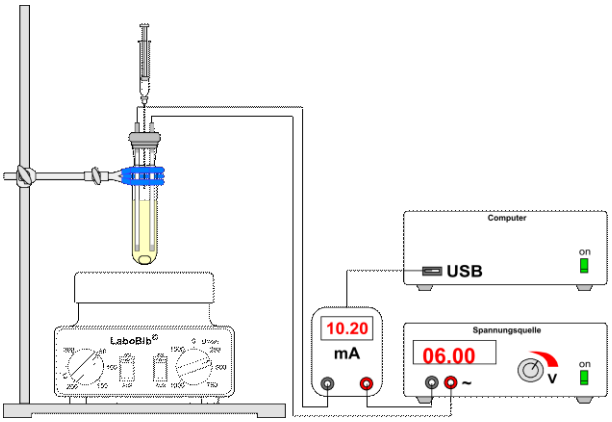
- Benzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

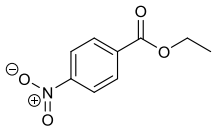
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,14 mL Benzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den Benzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

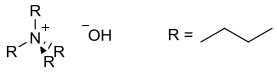
Reaktion von 4-Nitrobenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

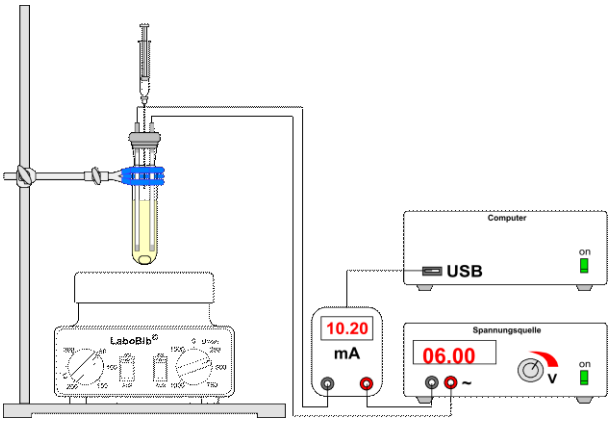
- 4-Nitrobenzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

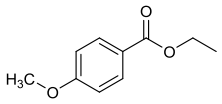
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Lösen Sie in einem 25-mL-Becherglas 0,195 g 4-Nitrobenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) in 0,1 mL Acetonitril. Ziehen Sie die Lösung mit einer 1-mL-Einwegspritze auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn die 4-Nitrobenzoesäureethylester-Lösung so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

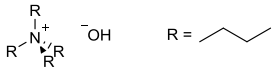
Reaktion von 4-Methoxybenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

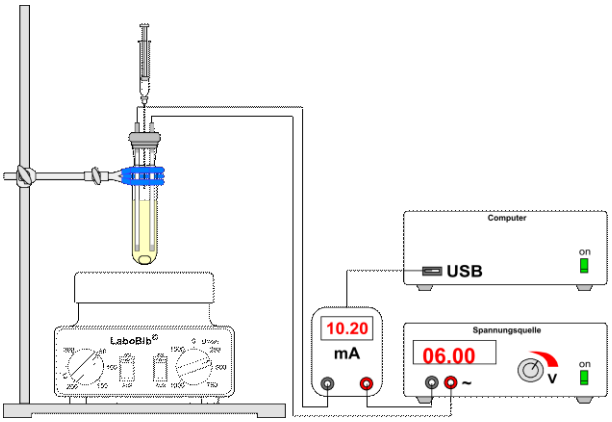
- 4-Methoxybenzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

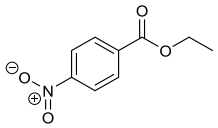
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den 4-Methoxybenzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

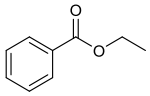
Reaktionen von 4-Nitrobenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methoxybenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

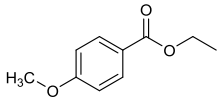
- 4-Nitrobenzoesäureethylester



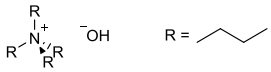
- Benzoesäureethylester



- 4-Methoxybenzoesäureethylester

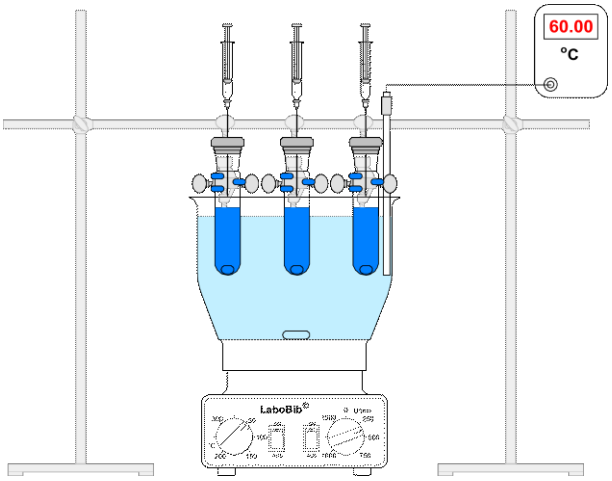


- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07) (c = 0,002 mol/L)



- Thymolphthalein, gelöst in Acetonitril/Was-

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

Durchführung:

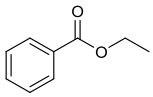
1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,002 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,00001 mol) in **allen drei** Reaktionsgefäßen vor, tropfen Sie **jeweils** 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und erhitzen Sie das Wasserbad auf 60 °C.
3. Lösen Sie in einem 25-mL-Becherglas 0,195 g 4-Nitrobenzoesäureethylester in 0,1 mL Acetonitril.
4. Ziehen Sie mit **jeweils** einer 1-mL-Einwegspritze die 4-Nitrobenzoesäureethylester-Lösung, 0,14 mL Benzoesäureethylester bzw. 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester (≙ jeweils 0,001 mol) auf.
5. Spritzen Sie **zeitgleich** in **jeweils** ein Reaktionsgefäß die 4-Nitrobenzoesäureethylester-Lösung, den Benzoesäureethylester bzw. den 4-Methoxybenzoesäureethylester.
6. Beobachten Sie die Färbung des Indikators über einen Zeitraum von 15 min.

A.3 Versuchsvorschriften zu Publikation 3

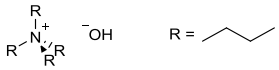
Reaktion von Benzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

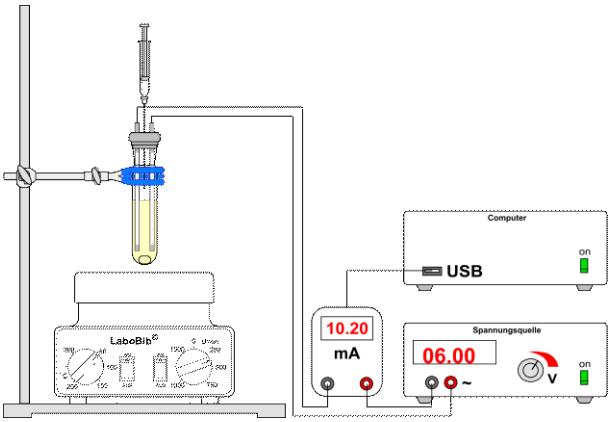
- Benzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

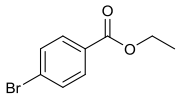
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,14 mL Benzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den Benzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

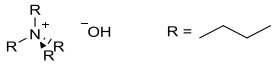
Reaktion von 4-Brombenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

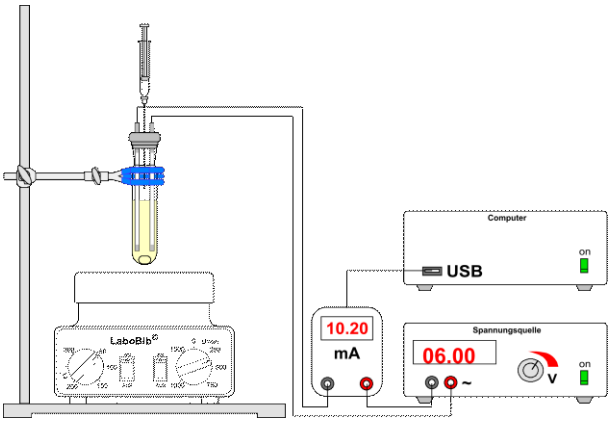
- 4-Brombenzoesäureethylester (GHS07)



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

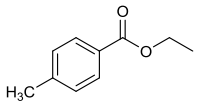
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Brombenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den 4-Brombenzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

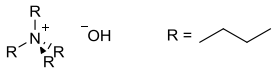
Reaktion von 4-Methylbenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

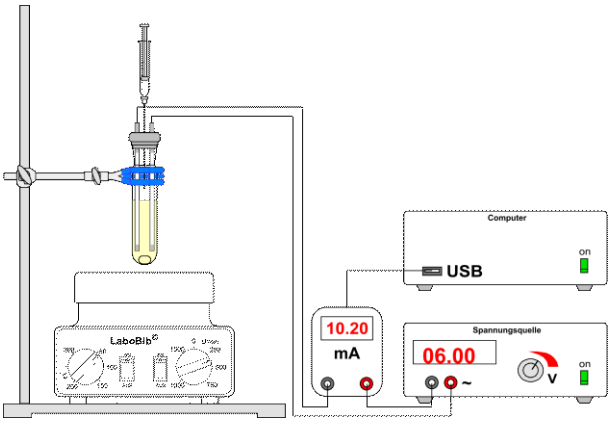
- 4-Methylbenzoesäureethylester (GHS07)



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

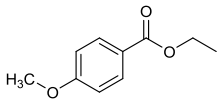
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den 4-Methylbenzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

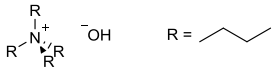
Reaktion von 4-Methoxybenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

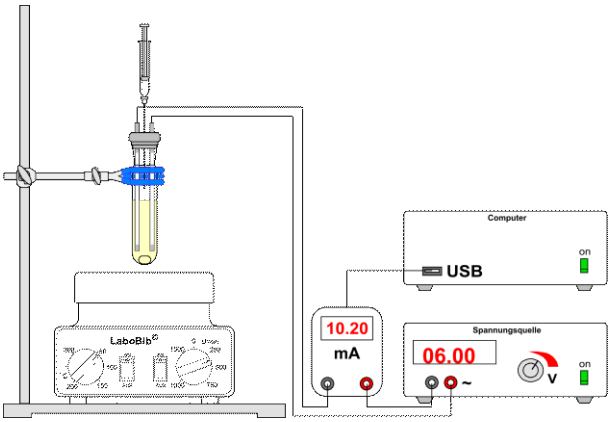
- 4-Methoxybenzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

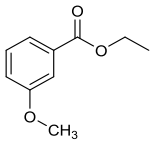
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den 4-Methoxybenzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

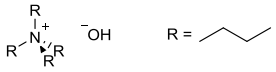
Reaktion von 3-Methoxybenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

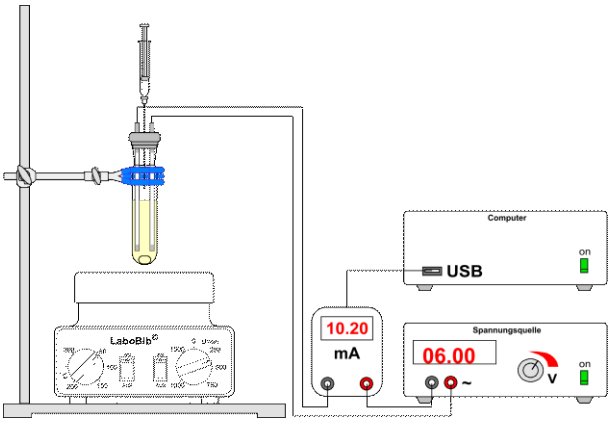
- 3-Methoxybenzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

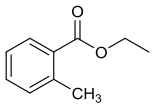
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 3-Methoxybenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA**.
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den 3-Methoxybenzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

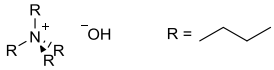
Reaktion von 2-Methylbenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

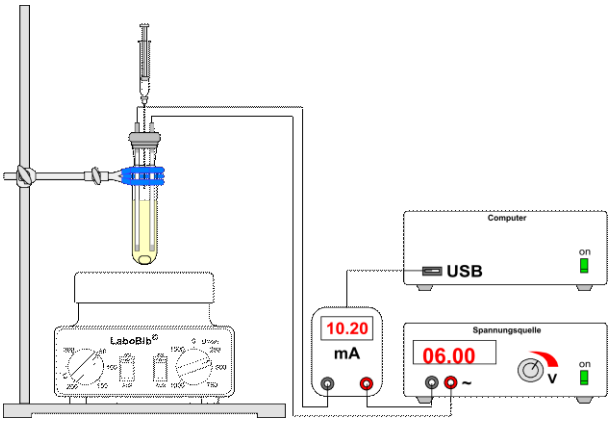
- 2-Methylbenzoesäureethylester



- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,02 mol/L)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

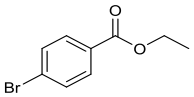
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,02 mol/L) her. Beachten sie, dass
   1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,0001 mol) im Reaktionsgefäß vor.
3. Ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 2-Methylbenzoesäureethylester (≙ 0,001 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritze mit der Kanüle durch die Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und beginnen Sie mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in mA.**
5. Spritzen Sie 1 min nach Messbeginn den 2-Methylbenzoesäureethylester so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden.
6. Beenden Sie 6 min nach Messbeginn die Aufzeichnung der Stromstärke.

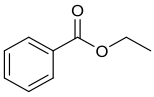
Reaktionen von 4-Brombenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 4-Methylbenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

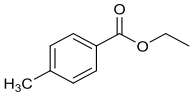
- 4-Brombenzoesäureethylester (GHS07)



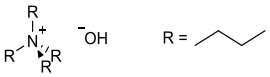
- Benzoesäureethylester



- 4-Methylbenzoesäureethylester (GHS07)

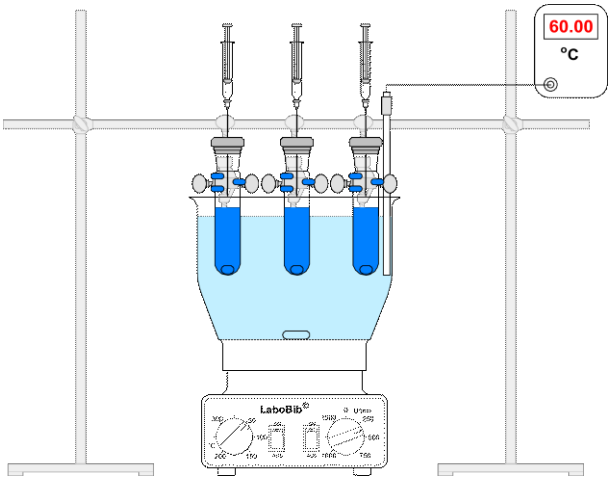


- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07) (c = 0,002 mol/L)



- Thymolphthalein, gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07)

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

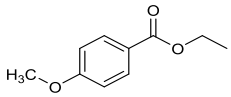
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,002 mol/L) her. Beachten sie, dass
   - 1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   - 1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   - 1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,00001 mol) in **allen drei** Reaktionsgefäßen vor, tropfen Sie **jeweils** 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und erhitzen Sie das Wasserbad auf 60 °C.
3. Ziehen Sie mit **jeweils** einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Brombenzoesäureethylester, 0,14 mL Benzoesäureethylester bzw. 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester (≙ jeweils 0,001 mol) auf.
4. Spritzen Sie **zeitgleich** in **jeweils** ein Reaktionsgefäß den 4-Brombenzoesäureethylester, den Benzoesäureethylester bzw. den 4-Methylbenzoesäureethylester.
5. Beobachten Sie die Färbung des Indikators über einen Zeitraum von 15 min.

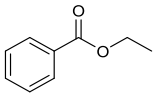
Reaktionen von 4-Methoxybenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 3-Methoxybenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

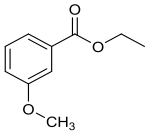
- 4-Methoxybenzoesäureethylester



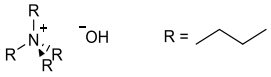
- Benzoesäureethylester



- 3-Methoxybenzoesäureethylester

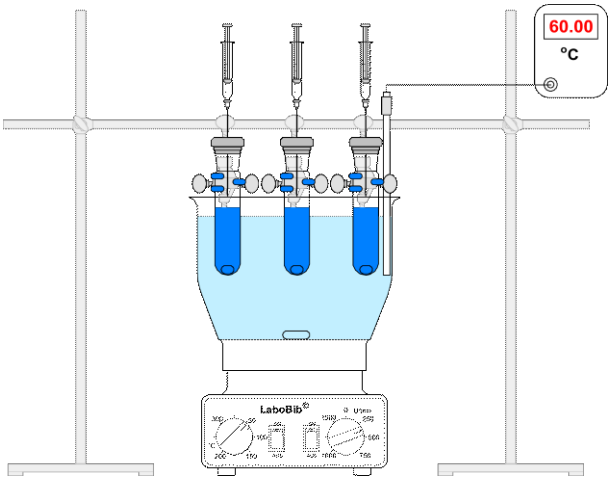


- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07) (c = 0,002 mol/L)



- Thymolphthalein, gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07)

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

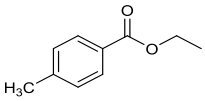
Durchführung:

1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,002 mol/L) her. Beachten sie, dass
   - 1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   - 1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   - 1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,00001 mol) in **allen drei** Reaktionsgefäßen vor, tropfen Sie **jeweils** 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und erhitzen Sie das Wasserbad auf 60 °C.
3. Ziehen Sie mit **jeweils** einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Methoxybenzoesäureethylester, 0,14 mL Benzoesäureethylester bzw. 0,16 mL 3-Methoxybenzoesäureethylester (≙ jeweils 0,001 mol) auf.
4. Spritzen Sie **zeitgleich** in **jeweils** ein Reaktionsgefäß den 4-Methoxybenzoesäureethylester, den Benzoesäureethylester bzw. den 3-Methoxybenzoesäureethylester.
5. Beobachten Sie die Färbung des Indikators über einen Zeitraum von 15 min.

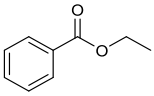
Reaktionen von 4-Methylbenzoesäureethylester, Benzoesäureethylester und 2-Methylbenzoesäureethylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Chemikalien:

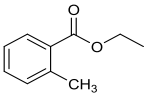
- 4-Methylbenzoesäureethylester (GHS07)



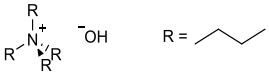
- Benzoesäureethylester



- 2-Methylbenzoesäureethylester

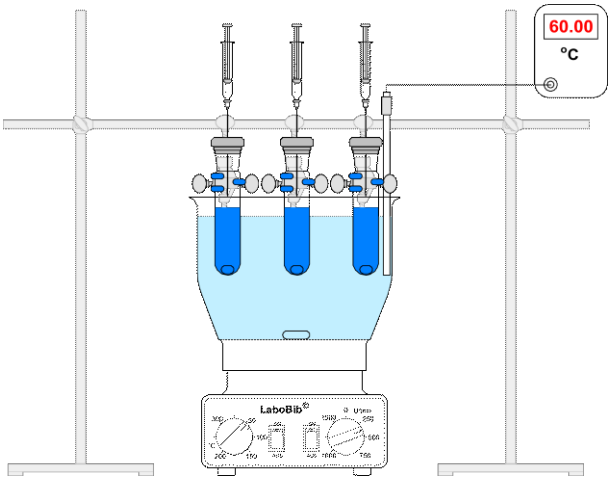


- Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (GHS05), gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07) (c = 0,002 mol/L)



- Thymolphthalein, gelöst in Acetonitril/Wasser 95/5 (GHS02, GHS07)

Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

Durchführung:

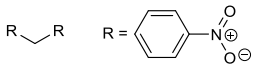
1. Stellen Sie die TBAH-Lösung (c = 0,002 mol/L) her. Beachten sie, dass
   - 1.1. TBAH **temperaturempfindlich** ist und gekühlt gelagert werden muss,
   - 1.2. TBAH stark **hygroskopisch** ist und zügig eingewogen werden muss,
   - 1.3. zu Beginn für **mehrere** Versuche **eine** TBAH-Lösung angesetzt werden kann, diese jedoch **altert** und am gleichen Arbeitstag aufgebraucht werden sollte.
2. Legen Sie mit einer 5-mL-Einwegspritze 5 mL TBAH-Lösung (≙ 0,00001 mol) in **allen drei** Reaktionsgefäßen vor, tropfen Sie **jeweils** 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung zu, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und erhitzen Sie das Wasserbad auf 60 °C.
3. Ziehen Sie mit **jeweils** einer 1-mL-Einwegspritze 0,16 mL 4-Methylbenzoesäureethylester, 0,14 mL Benzoesäureethylester bzw. 0,16 mL 2-Methylbenzoesäureethylester (≙ jeweils 0,001 mol) auf.
4. Spritzen Sie **zeitgleich** in **jeweils** ein Reaktionsgefäß den 4-Methylbenzoesäureethylester, den Benzoesäureethylester bzw. den 2-Methylbenzoesäureethylester.
5. Beobachten Sie die Färbung des Indikators über einen Zeitraum von 15 min.

A.4 Versuchsvorschriften zu Publikation 4

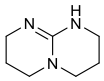
Reaktion von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan mit 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en und 1-Brompentan

Chemikalien:

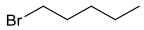
- 4,4'-Dinitrodiphenylmethan (GHS05, GHS07), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,01 mol/L)



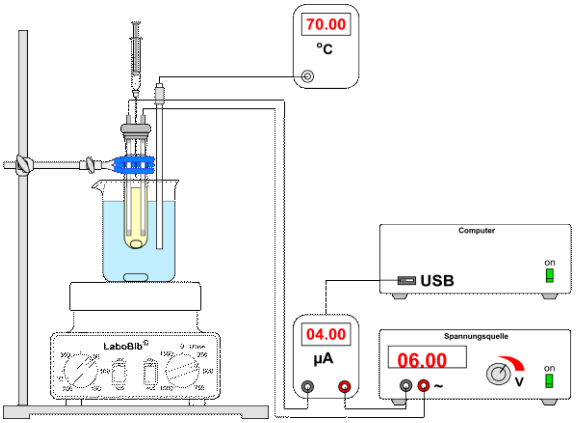
- 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) (GHS05), gelöst in Acetonitril (GHS02, GHS07) (c = 0,01 mol/L)



- 1-Brompentan (GHS02, GHS07, GHS09)



Aufbau:



Skizzierter Versuchsaufbau.

Durchführung:

1. Stellen Sie 5 mL 4,4'-Dinitrodiphenylmethan-Lösung (c ≙ 0,01 mol/L) her und legen Sie 4 mL davon (≙ 0,00004 mol) im Reaktionsgefäß vor.
2. Stellen Sie 25 mL TBD-Lösung (c ≙ 0,01 mol/L) her und ziehen Sie mit einer 1-mL-Einwegspritze 0,2 mL davon (≙ 0,000002 mol) auf.
3. Ziehen Sie in einer weiteren 1-mL-Einwegspritze 0,5 mL 1-Brompentan (≙ 0,004 mol) auf.
4. Verschließen Sie das Reaktionsgefäß mit der Elektrodeneinheit, führen Sie die Spritzen mit der Kanüle durch **jeweils** eine Bohrung, starten Sie den Magnetrührer (400 rpm) und erhitzen Sie die vorgelegte 4,4'-Dinitrodiphenylmethan-Lösung im Wasserbad auf 70 °C. Beginnen Sie **anschließend** mit der Aufzeichnung der **Stromstärke in µA**.
5. Spritzen Sie 2 min nach Messbeginn die TBD-Lösung so in das Reaktionsgefäß, dass dabei **keine Luftblasen** zwischen die Elektroden gewirbelt werden und beobachten Sie über 2 min die Veränderung der **Farbe des Reaktionsgemisches** und der **gemessenen Stromstärke**.
6. Spritzen Sie **anschließend** die 1-Brompentan-Lösung **in gleicher Weise** in das Reaktionsgefäß. Beobachten Sie über weitere 2 min die Veränderung der **Farbe des Reaktionsgemisches** und der **gemessenen Stromstärke**. Beenden Sie danach die Aufzeichnung der Stromstärke.

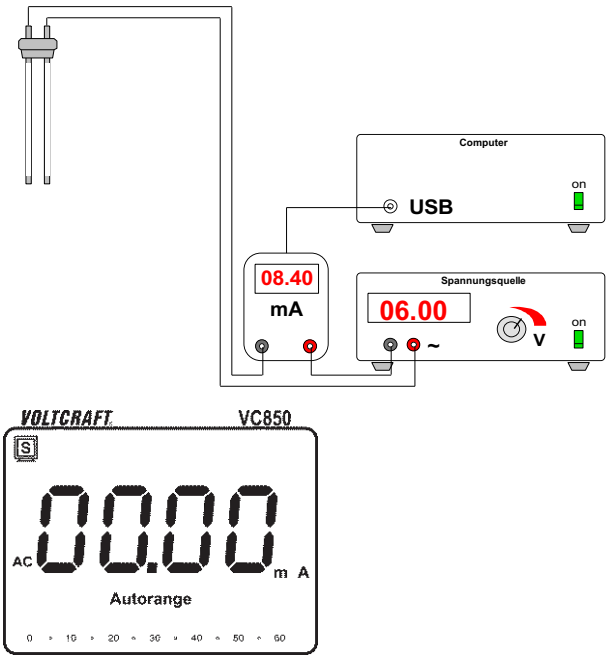
A.5 Vorschriften zum Messen, Aufzeichnen und Auswerten

Stromstärken messen mit dem *VOLTCRAFT VC-850*-Multimeter

Geräte:

- Spannungsquelle *PHYWE Power Supply/Stelltrafo*
- Multimeter *VOLTCRAFT VC 850*
- PC oder Laptop mit *Microsoft Excel* oder *LibreOffice Calc*
- Elektrodeneinheit, bestehend aus:
  - Teflon-Stopfen NS14,5
  - 2x Edelstahlelektrode
- Kabelmaterial
  - USB-Interface-Adapter für *VOLTCRAFT VC 850*
  - 3x Verbindungskabel
  - 2x Krokodilklemme

Aufbau:



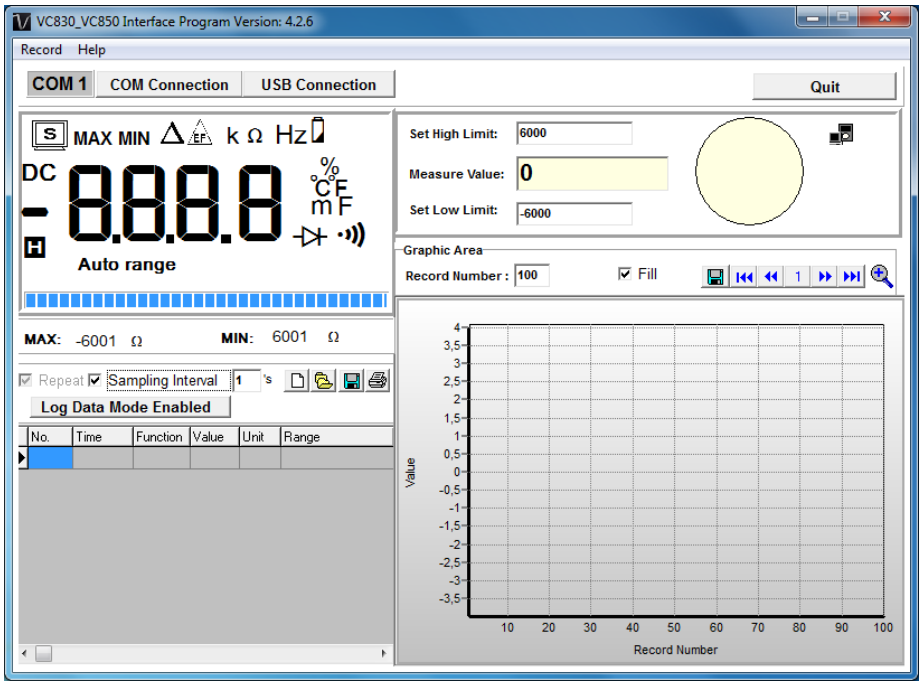
Skizzierter Versuchsaufbau und korrekte Multimeter-Einstellung.

Durchführung:

1. Bauen Sie die Apparatur gemäß Skizze auf:
   - 1.1. Nutzen Sie an der Spannungsquelle die Anschlüsse *„6V~ max. 6A“*.
   - 1.2. Nutzen Sie am Multimeter die Anschlüsse *„COM“* und *„mAµA“* sowie die rückseitige Schnittstelle zur Datenübertragung.
   - 1.3. Nutzen Sie am PC bzw. Laptop die USB-Schnittstelle.
2. Schalten Sie **zuerst** die Spannungsquelle ein, indem Sie den Kippschalter auf der Geräterückseite umlegen.
3. Schalten Sie **anschließend** das Multimeter ein, indem Sie den Drehschalter auf *„mA“* (für Stromstärken im mA-Bereich) bzw. *„µA“* (für Stromstärken im µA-Bereich) stellen, sodass ***„mA“*** bzw. ***„µA“*** im Display erscheint.
4. Stellen Sie das Multimeter korrekt ein, indem Sie
   - 4.1. Wechselstrom-Messungen mit einem **kurzen** Druck auf die rote Taste aktivieren, sodass ***„AC“*** im Display erscheint,
   - 4.2. die Datenübertragung mit einem **langen** Druck (ca. 2 s) auf *„REL/PC“* aktivieren, sodass ***„S“*** im Display erscheint.

Stromstärkemessreihen aufzeichnen mit der *VOLTCRAFT VC-850*-Software

Software:



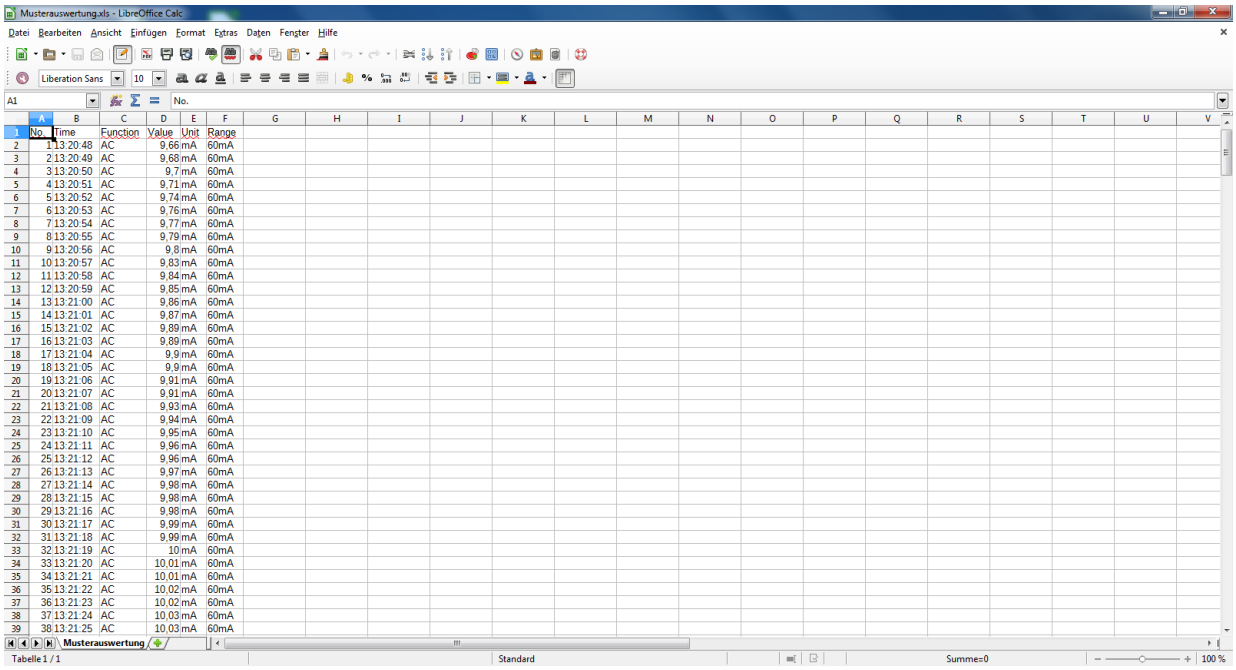
Programmoberfläche der VOLTCRAFT VC-850-Software.

Durchführung:

1. Starten Sie das Programm *VOLTCRAFT VC830_850*.
2. Stellen Sie das korrekte Messintervall (1 s) ein, indem Sie
   2.1. ein Häckchen in das Kästchen vor *„Sampling Interval“* setzen,
   2.2. den Wert *„1“* in das Textfeld hinter *„Sampling Interval“* eintragen.
3. Starten Sie die Datenaufzeichnung mit einem Klick auf die Schaltfläche *„USB Connection“*.
4. Beenden Sie nach abgeschlossener Messung die Datenaufzeichnung mit einem erneuten Klick auf die Schaltfläche *„USB Connection“*.
5. Speichern Sie die Messreihe im *xls*-Format über den Menüpunkt *„Record“* – *„Save“*.
6. Erstellen Sie zudem eine Sicherheitskopie der gespeicherten *xls*-Datei.

Stromstärkemessreihen auswerten und Leitwerte berechnen mit *LibreOffice Calc*

Software:



No.	Time	Function	Value	Unit	Range
1	13:20:48	AC	9,66	mA	60mA
2	13:20:49	AC	9,68	mA	60mA
3	13:20:50	AC	9,7	mA	60mA
4	13:20:51	AC	9,71	mA	60mA
5	13:20:52	AC	9,74	mA	60mA
6	13:20:53	AC	9,76	mA	60mA
7	13:20:54	AC	9,77	mA	60mA
8	13:20:55	AC	9,79	mA	60mA
9	13:20:56	AC	9,8	mA	60mA
10	13:20:57	AC	9,83	mA	60mA
11	13:20:58	AC	9,84	mA	60mA
12	13:20:59	AC	9,85	mA	60mA
13	13:21:00	AC	9,86	mA	60mA
14	13:21:01	AC	9,87	mA	60mA
15	13:21:02	AC	9,89	mA	60mA
16	13:21:03	AC	9,89	mA	60mA
17	13:21:04	AC	9,9	mA	60mA
18	13:21:05	AC	9,9	mA	60mA
19	13:21:06	AC	9,91	mA	60mA
20	13:21:07	AC	9,91	mA	60mA
21	13:21:08	AC	9,93	mA	60mA
22	13:21:09	AC	9,94	mA	60mA
23	13:21:10	AC	9,95	mA	60mA
24	13:21:11	AC	9,96	mA	60mA
25	13:21:12	AC	9,96	mA	60mA
26	13:21:13	AC	9,97	mA	60mA
27	13:21:14	AC	9,98	mA	60mA
28	13:21:15	AC	9,98	mA	60mA
29	13:21:16	AC	9,98	mA	60mA
30	13:21:17	AC	9,99	mA	60mA
31	13:21:18	AC	9,99	mA	60mA
32	13:21:19	AC	10	mA	60mA
33	13:21:20	AC	10,01	mA	60mA
34	13:21:21	AC	10,01	mA	60mA
35	13:21:22	AC	10,02	mA	60mA
36	13:21:23	AC	10,02	mA	60mA
37	13:21:24	AC	10,03	mA	60mA
38	13:21:25	AC	10,03	mA	60mA

Programmoberfläche von *LibreOffice Calc*.

Durchführung:

1. Starten Sie das Programm *LibreOffice Calc* und öffnen Sie die *xls*-Datei mit den Messwerten.
2. Die Messwerte befinden sich in der Spalte *„VALUE“*. Geben sie dieser Spalte eine **sinnvolle** Bezeichnung, die Rückschlüsse auf den jeweiligen Versuch zulässt.
3. Der **Leitwert *G*** wird errechnet, indem die Stromstärke *I* durch die angelegte Spannung *U* geteilt wird. Geben Sie hierzu in eine freie Spalte die Gleichung = *D2/6* ein. Markieren Sie die Zelle und ziehen Sie das unten links erscheinende schwarze Kästchen nach unten bis zum Ende der Messreihe. Je nach Messbereich erhalten Sie Daten in µS bzw. mS.
4. Plotten Sie ein Diagramm der berechneten Leitwerte, indem Sie
   - 4.1. die Spalte mit den berechneten Leitwerten markieren,
   - 4.2. den Menüpunkt *„Einfügen“* – *„Diagramm“* auswählen,
   - 4.3. im Diagramm-Assistenten *„Liniendiagramm“* und *„nur Linien“* auswählen und auf die Schaltfläche *„Fertigstellen“* klicken.
5. Die Datensätze **mehrerer** Versuche können Sie vergleichen, indem Sie die entsprechenden Spalten **nebeneinander** in eine **gemeinsame** Tabelle kopieren, markieren und plotten.

B Chemikalien

B.1 Chemikalien zu Publikation 1

Tabelle 1: Chemikalien zu Publikation 1.

Verbindung	Summenformel	GHS-Symbol	Signalwort	CAS-Nummer	Reinheit	Anbieter
Trifluoressigsäureethylester	$C_4H_5F_3O_2$		Gefahr	383-63-1	99 %	Alfa Aesar
Natriumethanolat	C_2H_5NaO		Gefahr	141-52-6	96 %	Alfa Aesar
4-(Dimethylamino)-pyridin	$C_7H_{10}N_2$		Gefahr	1122-58-3	99 %	Alfa Aesar
Natriumhydroxid	NaOH		Gefahr	1310-73-2	98 %	Alfa Aesar
Thymolphthalein	$C_{28}H_{30}O_4$	–	–	125-20-2	–	TCI
Ethanol	C_2H_6O		Gefahr	64-17-5	99,8 %	VWR

B.2 Chemikalien zu Publikation 2

Tabelle 2: Chemikalien zu Publikation 2.

Verbindung	Summenformel	GHS-Symbol	Signalwort	CAS-Nummer	Reinheit	Anbieter
Benzoesäureethylester	$C_9H_{10}O_2$	–	–	93-89-0	99 %	Sigma-Aldrich
4-Nitrobenzoesäureethylester	$C_9H_9NO_4$	–	–	99-77-4	98 %	Sigma-Aldrich
4-Methoxybenzoesäureethylester	$C_{10}H_{12}O_3$	–	–	94-30-4	98 %	Alfa Aesar
Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat	$C_{16}H_{37}NO \cdot 30\ H_2O$		Gefahr	147741-30-8	99 %	Sigma-Aldrich
Thymolphthalein	$C_{28}H_{30}O_4$	–	–	125-20-2	–	TCI
Acetonitril	C_2H_3N		Gefahr	75-05-8	99,9 %	VWR

B.3 Chemikalien zu Publikation 3

Tabelle 3: Chemikalien zu Publikation 3.

Verbindung	Summenformel	GHS-Symbol	Signalwort	CAS-Nummer	Reinheit	Anbieter
Benzoesäureethylester	$C_9H_{10}O_2$	–	–	93-89-0	99 %	Sigma-Aldrich
4-Brombenzoesäureethylester	$C_9H_9BrO_2$	!	Achtung	5798-75-4	98 %	Alfa Aesar
4-Methylbenzoesäureethylester	$C_{10}H_{12}O_2$	!	Achtung	94-08-6	98 %	Alfa Aesar
4-Methoxybenzoesäureethylester	$C_{10}H_{12}O_3$	–	–	94-30-4	98 %	Alfa Aesar
3-Methoxybenzoesäureethylester	$C_{10}H_{12}O_3$	–	–	10259-22-0	98 %	Alfa Aesar
2-Methylbenzoesäureethylester	$C_{10}H_{12}O_2$	–	–	87-24-1	98 %	Alfa Aesar
Tetrabutylammoniumhydroxid-30-Hydrat	$C_{16}H_{37}NO \cdot 30\ H_2O$	!	Gefahr	147741-30-8	99 %	Sigma-Aldrich
Thymolphthalein	$C_{28}H_{30}O_4$	–	–	125-20-2	–	TCI
Acetonitril	C_2H_3N	!	Gefahr	75-05-8	99,9 %	VWR

B.4 Chemikalien zu Publikation 4

Tabelle 4: Chemikalien zu Publikation 4.

Verbindung	Summenformel	GHS-Symbol	Signalwort	CAS-Nummer	Reinheit	Anbieter
4,4′-Dinitrodiphenylmethan	$C_{13}H_{10}N_2O_4$		Gefahr	1817-74-9	99 %	Sigma-Aldrich
1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en	$C_7H_{13}N_3$		Gefahr	5807-14-7	98 %	Sigma-Aldrich
1-Brompentan	$C_5H_{11}Br$		Achtung	110-53-2	99 %	Alfa Aesar
Acetonitril	C_2H_3N		Gefahr	75-05-8	99,9 %	VWR

Literatur

[1] W. M. Goodwin, *Brit. J. Phil. Sci.* **2009**, *60*, 271–301, DOI 10.1093/bjps/axp010.

[2] W. M. Goodwin in *Philosophy of Chemistry*, (Hrsg.: A. I. Woody, R. F. Hendry, P. Needham), Handbook of the Philosophy of Science, North Holland, Amsterdam, **2012**, S. 309–327, DOI 10.1016/B978-0-444-51675-6.50023-2.

[3] G. Kelly in *Teaching Scientific Inquiry, Recommendations for Research and Implementation*, (Hrsg.: R. A. Duschl, R. E. Grandy), Sense Publishers, Rotterdam, Taipei, **2008**, S. 99–117, DOI 10.1163/9789460911453_009.

[4] J. Baumert, M. Kunter in *Professionelle Kompetenz von Lehrkräften, Ergebnisse des Forschungsprogramms COACTIV*, (Hrsg.: M. Kunter, J. Baumert, W. Blum, U. Klusmann, S. Krauss, M. Neubrand), Waxmann, Münster, **2011**, S. 29–53.

[5] L. S. Shulman, *Harv. Educ. Rev.* **1987**, *57*, 1–23, DOI 10.17763/haer.57.1.j463w79r56455411.

[6] J. Baumert, M. Kunter, *Z. Erziehungswiss.* **2006**, *9*, 469–520, DOI 10.1007/s11618-006-0165-2.

[7] P. M. Illari, J. Williamson, *Eur. J. Philos. Sci.* **2012**, *2*, 119–135, DOI 10.1007/s13194-011-0038-2.

[8] L. Darden, *Philos. Sci.* **2002**, *69*, 354–365, DOI 10.1086/341858.

[9] L. Darden, C. Craver, *Stud. Hist. Philos. Biol. Biomed. Sci.* **2002**, *33*, 1–28, DOI 10.1016/S1369-8486(01)00021-8.

[10] C. F. Craver in *The Blackwell Guide to the Philosophy of Science*, (Hrsg.: P. Machamer, M. Silberstein), Blackwell Philosophy Guides, Blackwell Publishers, Malden, Oxford, **2002**, S. 55–79.

[11] C. F. Craver, *Philos. Sci.* **2001**, *68*, 53–74, DOI 10.1086/392866.

[12] P. Machamer, L. Darden, C. F. Craver, *Philos. Sci.* **2000**, *67*, 1–25, DOI 10.1086/392759.

[13] W. M. Goodwin, *Found. Chem.* **2008**, *10*, 117–127, DOI 10.1007/s10698-007-9033-2.

[14] W. M. Goodwin, *Philos. Sci.* **2007**, *74*, 386–408, DOI 10.1086/522358.

[15] W. M. Goodwin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *988*, 141–153, DOI 10.1111/j.1749-6632.2003.tb06093.x.

[16] J. L. Ramsey, *Philos. Sci.* **2008**, *75*, 970–982, DOI 10.1086/594539.

[17] R. S. Russ, R. E. Scherr, D. Hammer, J. Mikeska, *Sci. Educ.* **2008**, *92*, 499–525, DOI 10.1002/sce.20264.

[18] I. Caspari, M. Weinrich, H. Sevian, N. Graulich, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2018**, *19*, 42–59, DOI 10.1039/C7RP00124J.

[19] I. Caspari, D. Kranz, N. Graulich, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2018**, *19*, 1117–1141, DOI 10.1039/C8RP00131F.

[20] N. E. Bodé, J. M. Deng, A. B. Flynn, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 1068–1082, DOI 10.1021/acs.jchemed.8b00719.

[21] P. Moreira, A. Marzabal, V. Talanquer, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2019**, *20*, 120–131, DOI 10.1039/C8RP00159F.

[22] V. Talanquer, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2018**, *19*, 998–1009, DOI 10.1039/C7RP00187H.

[23] V. Talanquer, *Int. J. Sci. Educ.* **2018**, *40*, 1874–1890, DOI 10.1080/09500693.2018.1513671.

[24] H. Sevian, V. Talanquer, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2014**, *15*, 10–23, DOI 10.1039/C3RP00111C.

[25] V. Talanquer, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 1905–1911, DOI 10.1021/acs.jchemed.8b00508.

[26] M. M. Cooper, L. A. Posey, S. M. Underwood, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 541–548, DOI 10.1021/acs.jchemed.6b00900.

[27] J. Raker, T. Holme, K. Murphy, *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 1443–1445, DOI 10.1021/ed400175w.

[28] R. Demuth, B. Ralle, I. Parchmann, *CHEMKON* **2005**, *12*, 55–60, DOI 10.1002/ckon.200510021.

[29] G. Bodner, M. Klobuchar, D. Geelan, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 1107–1133, DOI 10.1021/ed078p1107.4.

[30] D. P. Ausubel, *The psychology of meaningful verbal learning*, Grune & Stratton, Oxford, **1963**.

[31] D. P. Ausubel, *Educational Psychology, A Cognitive View*, Holt, Rinehart & Winston, New York, **1968**.

[32] D. P. Ausubel, *The Acquisition and Retention of Knowledge: A Cognitive View*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2000**, DOI 10.1007/978-94-015-9454-7.

[33] J. D. Novak, *J. Constr. Psychol.* **1993**, *6*, 167–193, DOI 10.1080/08936039308404338.

[34] J. D. Novak, *Sci. Educ.* **2002**, *86*, 548–571, DOI 10.1002/sce.10032.

[35] S. L. Bretz, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 1107–1116, DOI 10.1021/ed078p1107.6.

[36] M. Popova, S. L. Bretz, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 1094–1101, DOI 10.1021/acs.jchemed.8b00198.

[37] K. R. Galloway, S. L. Bretz, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1149–1158, DOI 10.1021/ed500881y.

[38] K. R. Galloway, S. L. Bretz, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 2019–2030, DOI 10.1021/acs.jchemed.5b00754.

[39] N. P. Grove, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2012**, *13*, 201–208, DOI 10.1039/C1RP90069B.

[40] D. Gentner, C. Hoyos, *Top. Cogn. Sci.* **2017**, *9*, 672–693, DOI 10.1111/tops.12278.

[41] M. B. Goldwater, L. Schalk, *Psychol. Bull.* **2016**, *142*, 729–757, DOI 10.1037/bul0000043.

[42] M. B. Goldwater, D. Gentner, *Cognition* **2015**, *137*, 137–153, DOI 10.1016/j.cognition.2014.12.001.

[43] K. J. Kurtz, O. Boukrina, D. Gentner, *J. Exp. Psychol. Learn. Mem. Cogn.* **2013**, *39*, 1303–1310, DOI 10.1037/a0031847.

[44] D. Gentner, *Cogn. Sci.* **2010**, *34*, 752–775, DOI 10.1111/j.1551-6709.2010.01114.x.

[45] D. Gentner, J. Loewenstein, L. Thompson, *J. Educ. Psychol.* **2003**, *95*, 393–408, DOI 10.1037/0022-0663.95.2.393.

[46] D. L. Schwartz, C. C. Chase, M. A. Oppezzo, D. B. Chin, *J. Educ. Psychol.* **2011**, *103*, 759–775, DOI 10.1037/a0025140.

[47] L. Alfieri, T. J. Nokes-Malach, C. D. Schunn, *Educ. Psychol.* **2013**, *48*, 87–113, DOI 10.1080/00461520.2013.775712.

[48] N. Graulich, M. Schween, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 376–383, DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00672.

[49] N. Graulich, M. Schween, *PdN-ChiS* **2017**, *66*, 24–28.

[50] N. Graulich, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2015**, *16*, 9–21, DOI 10.1039/C4RP00165F.

[51] G. Bhattacharyya, G. M. Bodner, *J. Res. Sci. Teach.* **2014**, *51*, 694–713, DOI 10.1002/tea.21157.

[52] N. P. Grove, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2010**, *11*, 207–211, DOI 10.1039/C005469K.

[53] G. Bhattacharyya, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 84–92, DOI 10.1039/B806222F.

[54] V. Talanquer in *Science Education Research and Practice in Asia-Pacific and Beyond*, (Hrsg.: J. Yeo, T. W. Teo, K.-S. Tang), Springer, Singapur, **2018**, S. 39–52, DOI 10.1007/978-981-10-5149-4_3.

[55] N. Graulich, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 205–211, DOI 10.1021/ed500641n.

[56] A. Kraft, A. M. Strickland, G. Bhattacharyya, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2010**, *11*, 281–292, DOI 10.1039/C0RP90003F.

[57] R. Betancourt-Pérez, L. J. Olivera, J. E. Rodríguez, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 547–551, DOI 10.1021/ed800163g.

[58] M. M. Cooper, N. Grove, S. M. Underwood, M. W. Klymkowsky, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 869–874, DOI 10.1021/ed900004y.

[59] M. Popova, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2018**, *19*, 919–931, DOI 10.1039/C8RP00063H.

[60] N. Akkuzu, M. A. Uyulgan, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2016**, *17*, 36–57, DOI 10.1039/C5RP00128E.

[61] N. P. Grove, M. M. Cooper, K. M. Rush, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 844–849, DOI 10.1021/ed2003934.

[62] R. Kozma, *Learn. Instr.* **2003**, *13*, 205–226, DOI 10.1016/S0959-4752(02)00021-X.

[63] G. Bhattacharyya, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2014**, *15*, 594–609, DOI 10.1039/C3RP00127J.

[64] R. Ferguson, G. M. Bodner, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 102–113, DOI 10.1039/B806225K.

[65] G. Bhattacharyya, G. M. Bodner, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1402–1407, DOI 10.1021/ed082p1402.

[66] N. Graulich, G. Bhattacharyya, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2017**, *18*, 774–784, DOI 10.1039/C7RP00055C.

[67] M. E. Anzovino, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2016**, *17*, 1019–1029, DOI 10.1039/C6RP00111D.

[68] M. E. Anzovino, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2015**, *16*, 797–810, DOI 10.1039/C5RP00113G.

[69] D. Cruz-Ramirez de Arellano, M. H. Towns, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2014**, *15*, 501–515, DOI 10.1039/C3RP00089C.

[70] A. M. Strickland, A. Kraft, G. Bhattacharyya, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2010**, *11*, 293–301, DOI 10.1039/C0RP90009E.

[71] D. S. Domin, M. Al-Masum, J. Mensah, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 114–121, DOI 10.1039/B806226A.

[72] S. L. Bretz, L. McClary, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 212–219, DOI 10.1021/ed5005195.

[73] R. S. DeFever, H. Bruce, G. Bhattacharyya, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 415–426, DOI 10.1021/ed500360g.

[74] M. M. Cooper, L. M. Corley, S. M. Underwood, *J. Res. Sci. Teach.* **2013**, *50*, 699–721, DOI 10.1002/tea.21093.

[75] L. McClary, V. Talanquer, *Int. J. Sci. Educ.* **2011**, *33*, 1433–1454, DOI 10.1080/09500693.2010.528463.

[76] J. M. Duis, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 346–350, DOI 10.1021/ed1007266.

[77] L. McClary, V. Talanquer, *J. Res. Sci. Teach.* **2011**, *48*, 396–413, DOI 10.1002/tea.20407.

[78] G. Bhattacharyya, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2006**, *7*, 240–247, DOI 10.1039/B5RP90024G.

[79] D. P. Cartrette, P. M. Mayo, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2011**, *12*, 29–39, DOI 10.1039/C1RP90005F.

[80] D. L. Lafarge, L. M. Morge, M. M. Méheut, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 173–178, DOI 10.1021/ed300746e.

[81] V. Talanquer, *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 1419–1424, DOI 10.1021/ed400311x.

[82] K. Christian, V. Talanquer, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2012**, *13*, 286–295, DOI 10.1039/C2RP20010D.

[83] N. P. Grove, J. W. Hershberger, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 157–162, DOI 10.1039/B806232N.

[84] V. Talanquer, *Int. J. Sci. Educ.* **2007**, *29*, 853–870, DOI 10.1080/09500690601087632.

[85] M. Popova, S. L. Bretz, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2018**, *19*, 732–745, DOI 10.1039/C8RP00064F.

[86] M. Popova, S. L. Bretz, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 1086–1093, DOI 10.1021/acs.jchemed.8b00153.

[87] A. B. Flynn, R. B. Featherstone, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2017**, *18*, 64–77, DOI 10.1039/C6RP00126B.

[88] M. L. Weinrich, H. Sevian, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2017**, *18*, 169–190, DOI 10.1039/C6RP00120C.

[89] M. L. Weinrich, V. Talanquer, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2015**, *16*, 561–577, DOI 10.1039/C5RP00024F.

[90] A. B. Flynn, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2014**, *15*, 747–762, DOI 10.1039/C4RP00143E.

[91] T. L. Anderson, G. M. Bodner, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 93–101, DOI 10.1039/B806223B.

[92] R. F. Frey, M. J. Cahill, M. A. McDaniel, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 1185–1194, DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00059.

[93] K. R. Galloway, C. Stoyanovich, A. B. Flynn, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2017**, *18*, 353–374, DOI 10.1039/C6RP00231E.

[94] N. E. Bodé, A. B. Flynn, *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 593–604, DOI 10.1021/acs.jchemed.5b00900.

[95] N. P. Grove, M. M. Cooper, E. L. Cox, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 850–853, DOI 10.1021/ed200394d.

[96] E. Szu, K. Nandagopal, R. J. Shavelson, E. J. Lopez, J. H. Penn, M. Scharberg, G. W. Hill, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1238–1242, DOI 10.1021/ed900067m.

[97] O. M. Crandell, H. Kouyoumdjian, S. M. Underwood, M. M. Cooper, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 213–226, DOI 10.1021/acs.jchemed.8b00784.

[98] N. L. Burrows, S. R. Mooring, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2015**, *16*, 53–66, DOI 10.1039/C4RP00180J.

[99] T. Hrin, D. Milenković, M. Segedinac, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2018**, *19*, 305–318, DOI 10.1039/C7RP00162B.

[100] A. Pabuccu, S. Erduran, *Int. J. Sci. Educ.* **2017**, *39*, 1154–1172, DOI 10.1080/09500693.2017.1319988.

[101] V. Taskin, S. Bernholt, I. Parchmann, *Int. J. Sci. Math. Educ.* **2017**, *15*, 39–55, DOI 10.1007/s10763-015-9672-z.

[102] H. Yoon, A. J. Woo, D. Treagust, A. L. Chandrasegaran, *Int. J. Sci. Educ.* **2014**, *36*, 79–102, DOI 10.1080/09500693.2012.727041.

[103] M. M. Cooper, R. L. Stowe, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6053–6087, DOI 10.1021/acs.chemrev.8b00020.

[104] M. M. Cooper, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1273–1279, DOI 10.1021/acs.jchemed.5b00203.

[105] V. Talanquer, J. Pollard, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2010**, *11*, 74–83, DOI 10.1039/C005349J.

[106] M. M. Cooper, M. W. Klymkowsky, *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 1116–1122, DOI 10.1021/ed300456y.

[107] R. L. Stowe, D. G. Herrington, R. L. McKay, M. M. Cooper, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 1318–1326, DOI 10.1021/acs.jchemed.9b00071.

[108] E. Posthuma-Adams, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 1284–1290, DOI 10.1021/ed400911a.

[109] L. Dukerich, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1315–1319, DOI 10.1021/ed500909w.

[110] D. M. Cullen, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1269–1272, DOI 10.1021/acs.jchemed.5b00544.

[111] R. L. Stowe, D. G. Herrington, R. L. McKay, M. M. Cooper, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 1327–1340, DOI 10.1021/acs.jchemed.9b00111.

[112] S. M. Underwood, D. Reyes-Gastelum, M. M. Cooper, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2016**, *17*, 365–380, DOI 10.1039/C5RP00217F.

[113] A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 803–810, DOI 10.1021/ed500284d.

[114] D. M. Webber, A. B. Flynn, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 1451–1467, DOI 10.1021/acs.jchemed.8b00158.

[115] C. Schmitt, *Reaktionsmechanismen verstehen und mit Basiskonzepten verknüpfen – Ein problemorientierter und experimenteller Zugang zur Organischen Chemie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2020**.

[116] G. Bhattacharyya, *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 1282–1289, DOI 10.1021/ed300765k.

[117] J. Roelle, K. Berthold, *Instr. Sci.* **2016**, *44*, 147–176, DOI 10.1007/s11251-016-9368-y.

[118] M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5986–5990, DOI 10.1021/ja01119a063.

[119] M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1626–1629, DOI 10.1021/ja01148a063.

[120] A. Moffat, H. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2082–2086, DOI 10.1021/ja01518a014.

[121] M. Prashad, B. Hu, D. Har, O. Repič, T. J. Blacklock, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9957–9961, DOI 10.1016/S0040-4039(00)01812-8.

[122] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4751–4757, DOI 10.1002/chem.200500398.

[123] H. Neuvonen, K. Neuvonen, A. Koch, E. Kleinpeter, P. Pasanen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6995–7003, DOI 10.1021/jo020121c.

[124] J. Shorter, *Chem. Listy* **2000**, *94*, 210–214.

[125] J. Shorter, *Chem. unserer Zeit* **1985**, *19*, 197–208, DOI 10.1002/ciuz.19850190604.

[126] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103, DOI 10.1021/ja01280a022.

[127] H. Wang, *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 2175–2190, DOI 10.1007/s11164-012-0535-8.

[128] C. Schmitt, M. Bender, A. Trabert, M. Schween, *CHEMKON* **2018**, *25*, 231–237, DOI 10.1002/ckon.201800012.

[129] P. G. Farrell, P. Fogel, A.-P. Chatrousse, J. Lelievre, F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 51–55, DOI 10.1039/P29850000051.

[130] P. Fogel, P. G. Farrell, J. Lelievre, A. P. Chatrousse, F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 711–715, DOI 10.1039/P29850000711.

[131] C. Schmitt, A. Trabert, M. Schween, *PdN-ChiS* **2016**, *65*, 37–42.

[132] H. M. Yau, R. S. Haines, J. B. Harper, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 538–542, DOI 10.1021/ed400701m.

[133] B. A. Hathaway, B. Olesen, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 953–955, DOI 10.1021/ed070p953.

[134] T. Godemeyer, *PdN-Ch.* **1985**, *34*, 27–32.

[135] D. Hoppe, *PdN-Ch.* **1983**, *32*, 323–329.

[136] J. A. Leisten, *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 302–304, DOI 10.1021/ed038p302.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Chemisches Denken lernen – Entwicklung experimentgestützter Lerngelegenheiten zur Förderung prozessorientierter und konzeptbasierter Erklärungsstrategien zu Reaktionsmechanismen und übergeordneten Konzepten der Organischen Chemie bei angehenden Lehrkräften

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 24. August 2019

Andreas Trabert