



Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe

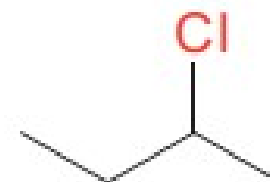
Alkylhalogenide und Arylhalogenide.
Nukleophiler Mechanismus der
Substitutionsreaktionen (S_N1 und S_N2) in
den Halogenalkanen.

Halogenkohlenwasserstoffe

- **IUPAC Nomenklatur.** Bei der Benennung setzt man den Namen des Halogens entweder **vor** den Namen des Kohlenwasserstoffs oder **ans Ende** des Namens des Kohlenwasserstoffrestes.



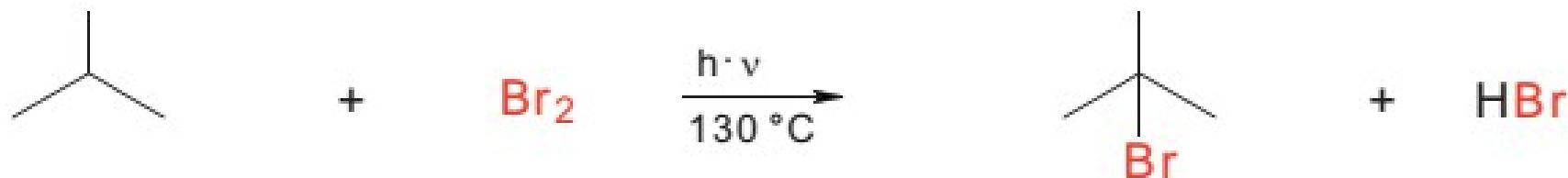
1-Chlorbutan oder **Butylchlorid**



2-Chlorbutan oder **2-Butylchlorid**

Darstellung:

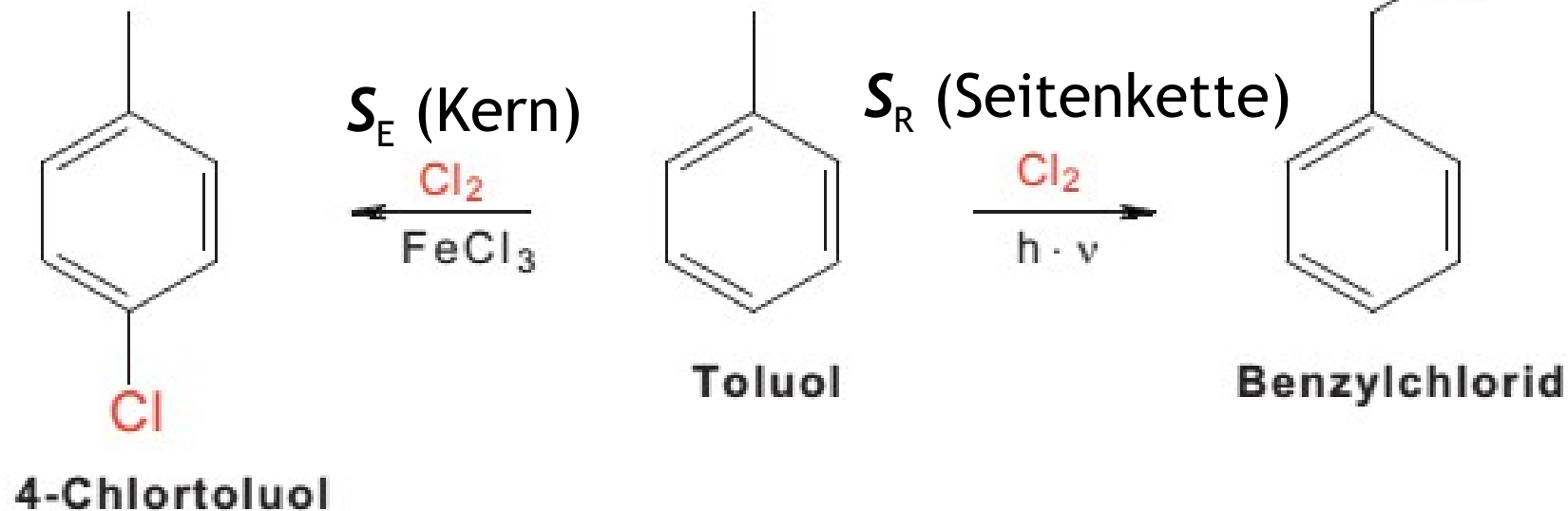
1. Aus Alkanen und Halogen (radikalische Substitution):



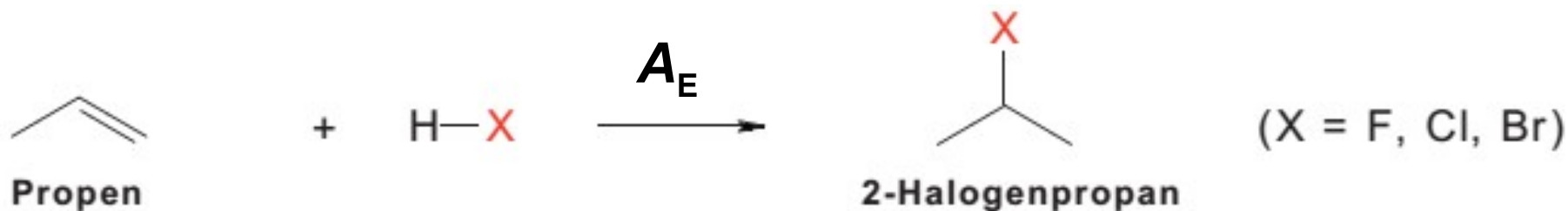
Isobutan

tert-Butylbromid

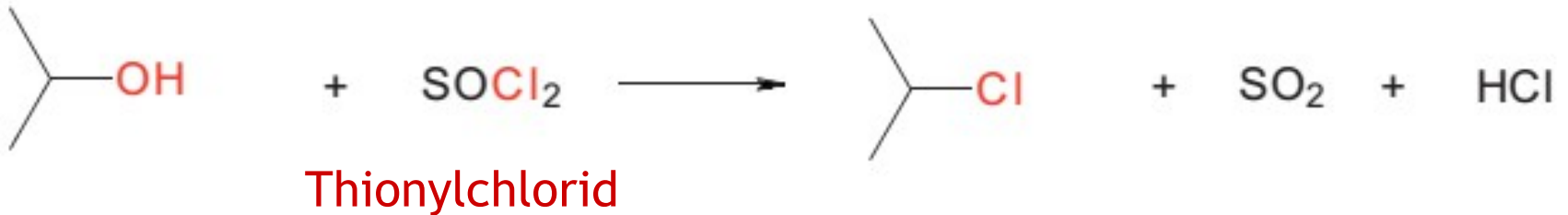
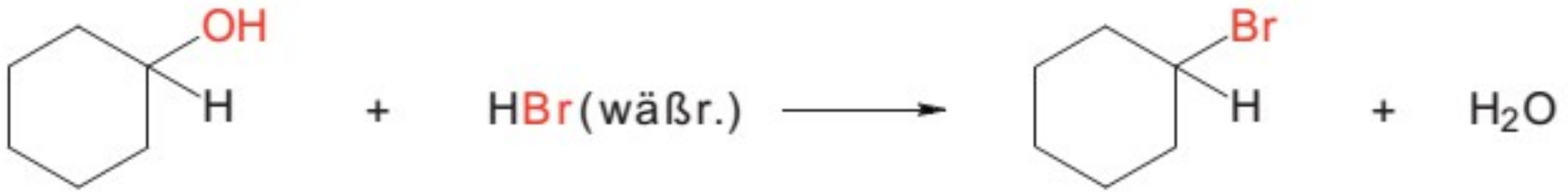
2. Aus Aromaten und Halogen:



3. Aus Alkenen und Halogenwasserstoff (nach *Markownikow*):

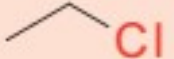

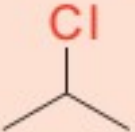


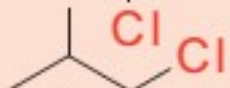
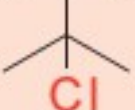


4. Aus Alkoholen und Halogenwasserstoff oder Säurehalogenid:



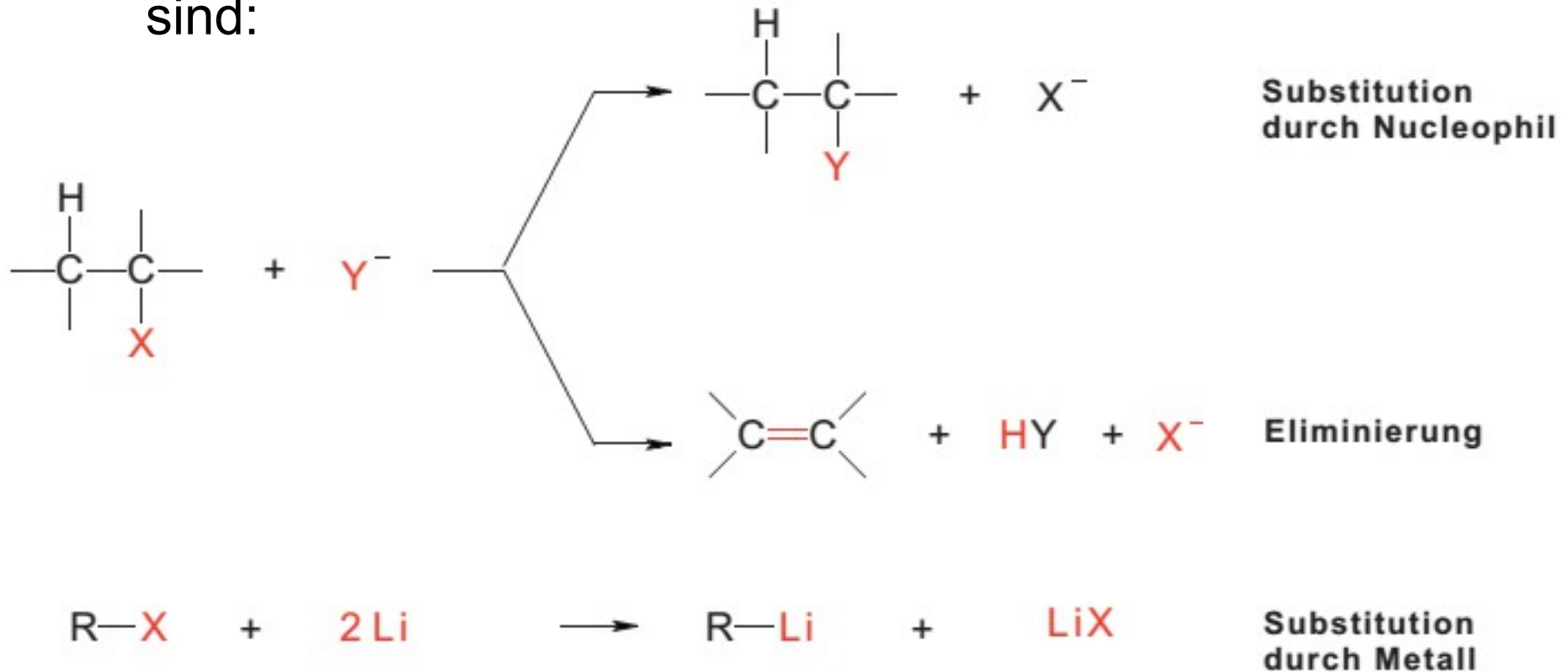
Auch: SOBr₂, PCl₃, PBr₃, POCl₃, PCl₅ usw.

Diese Reaktion besitzt eine große Anwendungsbreite, da Alkohole leicht erhältlich sind.

Konstitution	Name	Siedepunkt in °C
$\text{H}_3\text{C}-\text{F}$	Methylfluorid	-78
$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	Methylchlorid	-24
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	Methylbromid	5
$\text{H}_3\text{C}-\text{I}$	Methyliodid	43
	Ethylchlorid	12
	Propylchlorid	47
	Isopropylchlorid	36.5
	Butylchlorid	78.5
	2-Butylchlorid	68
	Isobutylchlorid	68
	<i>tert</i> -Butylchlorid	51

Chemische Eigenschaften - Reaktionen

- Halogenkohlenwasserstoffe lassen sich leicht in andere Verbindungen umwandeln. Die wichtigsten Reaktionen sind:



Nucleophile Substitutionen

Nucleophile Substitutionen gehören zu den wichtigsten und am besten untersuchten Reaktionen in der organischen Chemie.

Bei einer nucleophilen Substitution greift ein **Nucleophil** ein **Substrat** an, das eine **Abgangsgruppe** enthält. Dabei verdrängt das Nucleophil die Abgangsgruppe (*leaving group*).



Das Substrat $\text{R}-\text{X}$ wird heterolytisch gespalten. Diese Spaltung kann *synchron* mit dem Angriff des Nucleophils erfolgen oder *vor dem Angriff* des Nucleophils Y^\ominus eintreten.

Beispiele nucleophiler Substitutionen

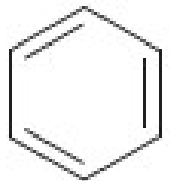
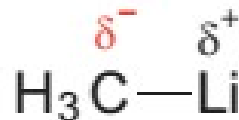
Substrat	Nucleophil	Produkt	Abgangsgruppe
CH_3Cl	$+ \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$+ \text{Cl}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$+ \text{H}_3\text{CO}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$+ \text{I}^-$
$\text{CH}_3\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	$+ \text{I}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\underset{\text{I}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	$+ \text{Br}^-$
$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{I}$	$+ \text{:C}\equiv\text{N:}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CN}$	$+ \text{I}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$+ \text{H}_3\text{CS}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$	$+ \text{Br}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$+ \text{:NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$+ \text{I}^-$

Was ist ein Nucleophil?

Nucleophile (*griechisch*: nukleos = Kern, philos = Freund) sind kernfreundliche oder positive Ladungen suchende Ionen oder Moleküle. Sie sind negativ geladen oder neutral. Dazu gehören Anionen, Moleküle mit einem freien Elektronenpaar, metallorganische Verbindungen, Alkene und Aromaten.

Beispiele:

Nucleophile:



...und auch noch: Halogenid-Ionen wie Cl^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus ;
Hydrosulfid-Ion: HS^\ominus ; Amid-Ion: $\text{H}_2\text{N}^\ominus$; Alkoholate:
 RO^\ominus ; Acetylid-Ion: $\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus$. Neutrale Moleküle wie Wasser
 H_2O :, Alkohole R-OH , usw. **Wichtig! Freies Elektronenpaar**
(oder mehrere)!

Spaltung **synchron mit** dem Angriff von Y^- :

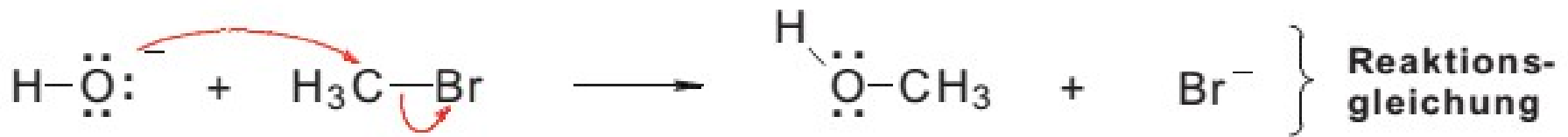


Spaltung **vor** dem Angriff von Y^- :



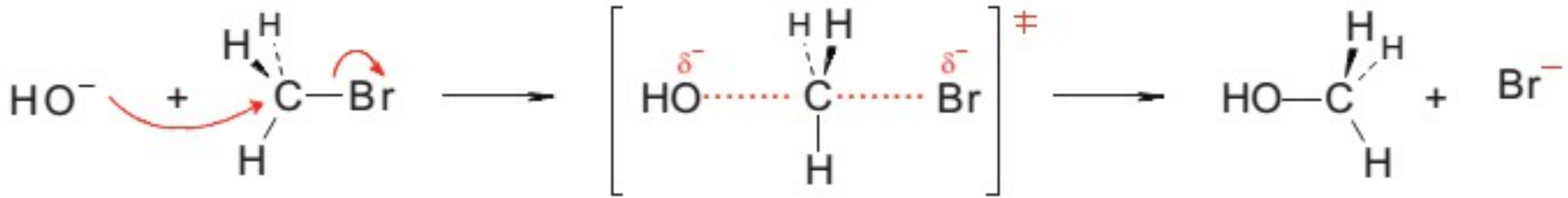
Die S_N2-Reaktion

Die Geschwindigkeit der Reaktion, ausgedrückt in Konzentrationsabnahme pro Zeiteinheit ($-d[\text{CH}_3\text{Br}]/dt$; $[\text{CH}_3\text{Br}]$ = Konzentration von CH_3Br) verläuft proportional zur Konzentration an Methylbromid *und* zur Konzentration an Hydroxid-Ionen. Die Reaktion verläuft somit **nach der zweiten Ordnung** !
(**k** ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante).



$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{HO}^-] \quad \left. \vphantom{-\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt}} \right\} \text{Geschwindigkeitsgleichung:}$$

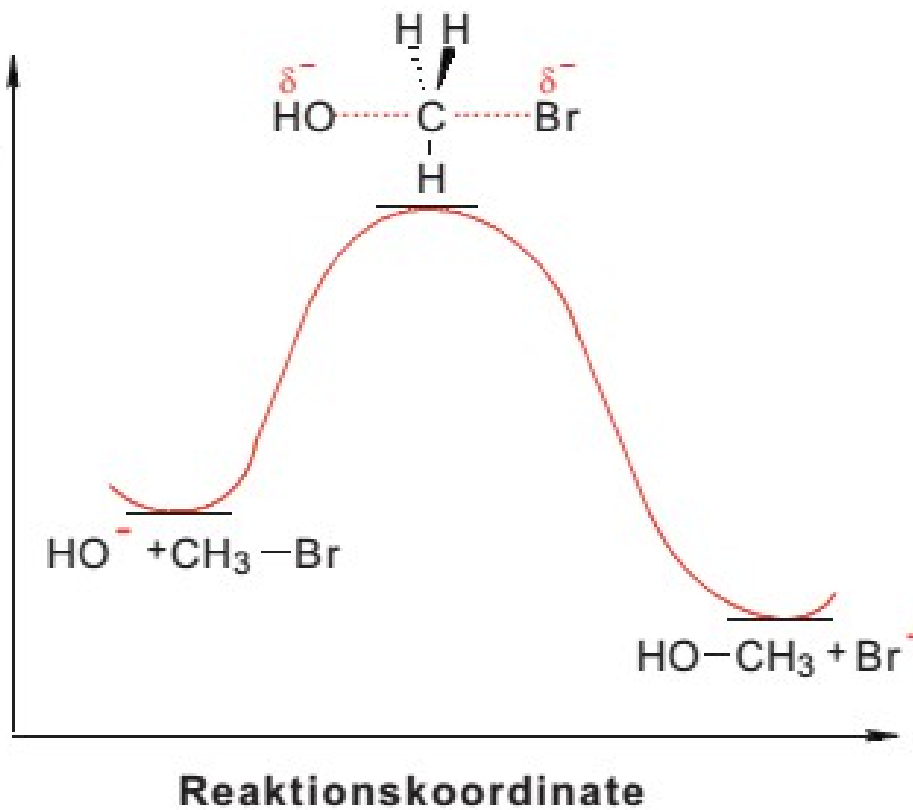
Es liegt somit eine *bimolekulare* Reaktion vor.



Am Übergangszustand einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion sind **zwei** Moleküle (Ionen) beteiligt.

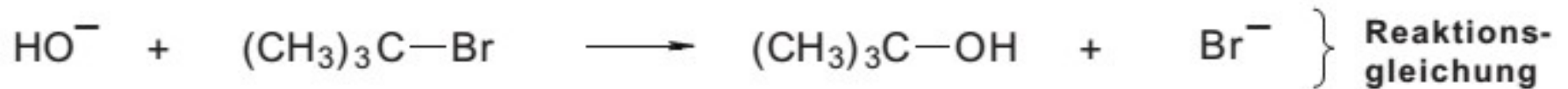
Bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution tritt eine Umkehr der Konfiguration am betroffenen C-Atom ein. Solche Umkehr nennt man nach dem Entdecker P. von Walden *Waldensche Umkehr* oder *Inversion*.

potentielle
Energie



Energieprofil
einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -
Reaktion. Es tritt
keine Zwischen-
stufe auf.

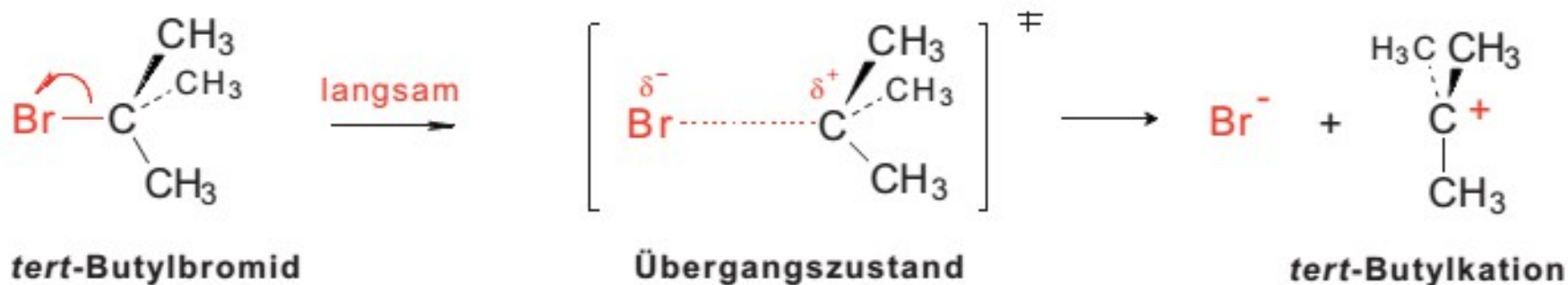
Die S_N1-Reaktion



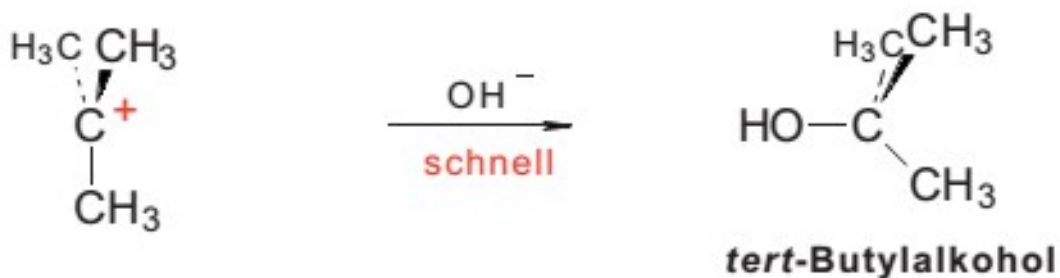
$$-\frac{d [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \quad \left. \vphantom{-\frac{d [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt}} \right\} \text{Geschwindigkeitsgleichung}$$

Nach der **ersten Ordnung** bezüglich der Konzentration an *tert*-Butylbromid.

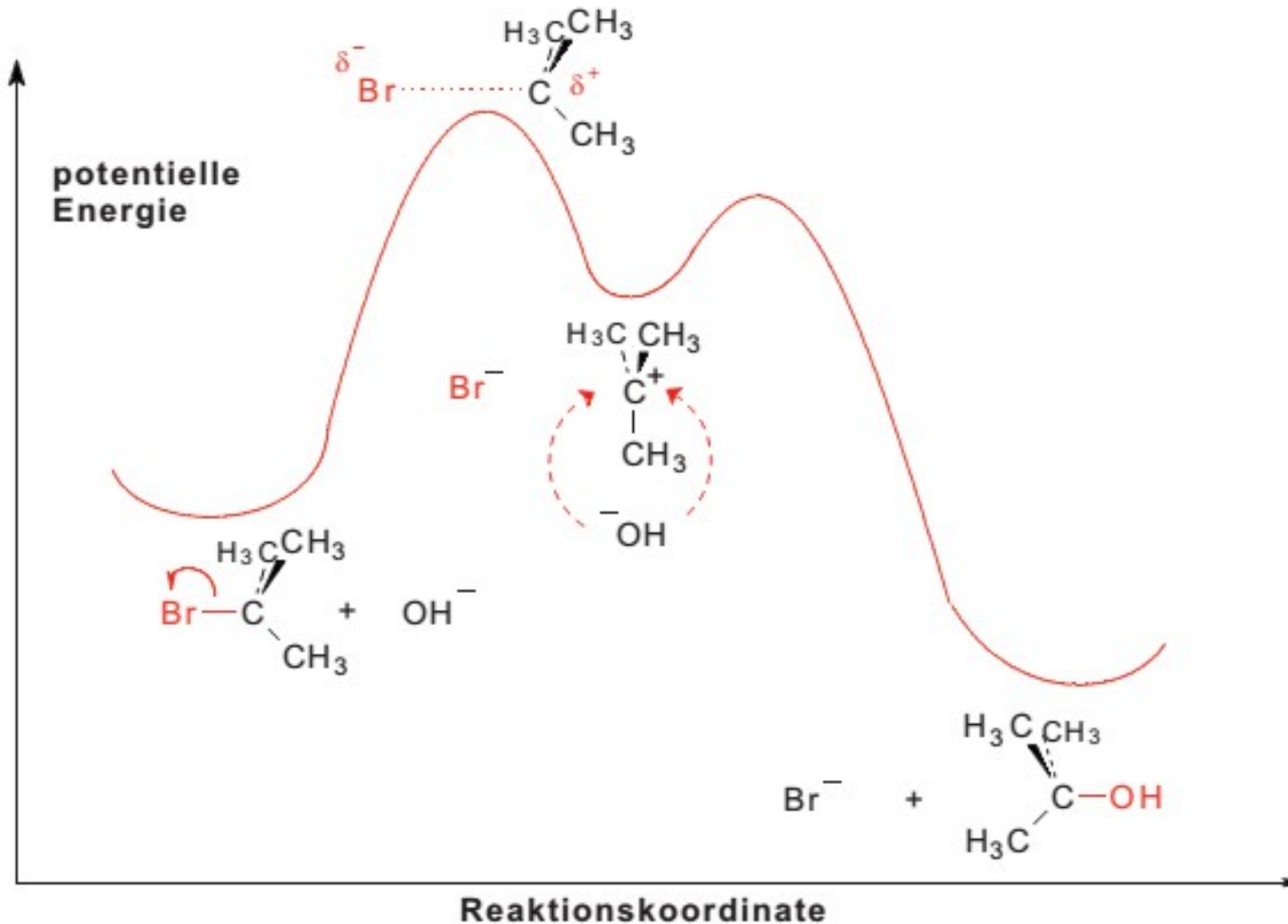
Schritt 1: Bildung des Carbenium-Ions



Schritt 2: Reaktion des Carbenium-Ions



Das folgende **Energieprofil** gibt den Ablauf einer S_N1 -Reaktion wieder.

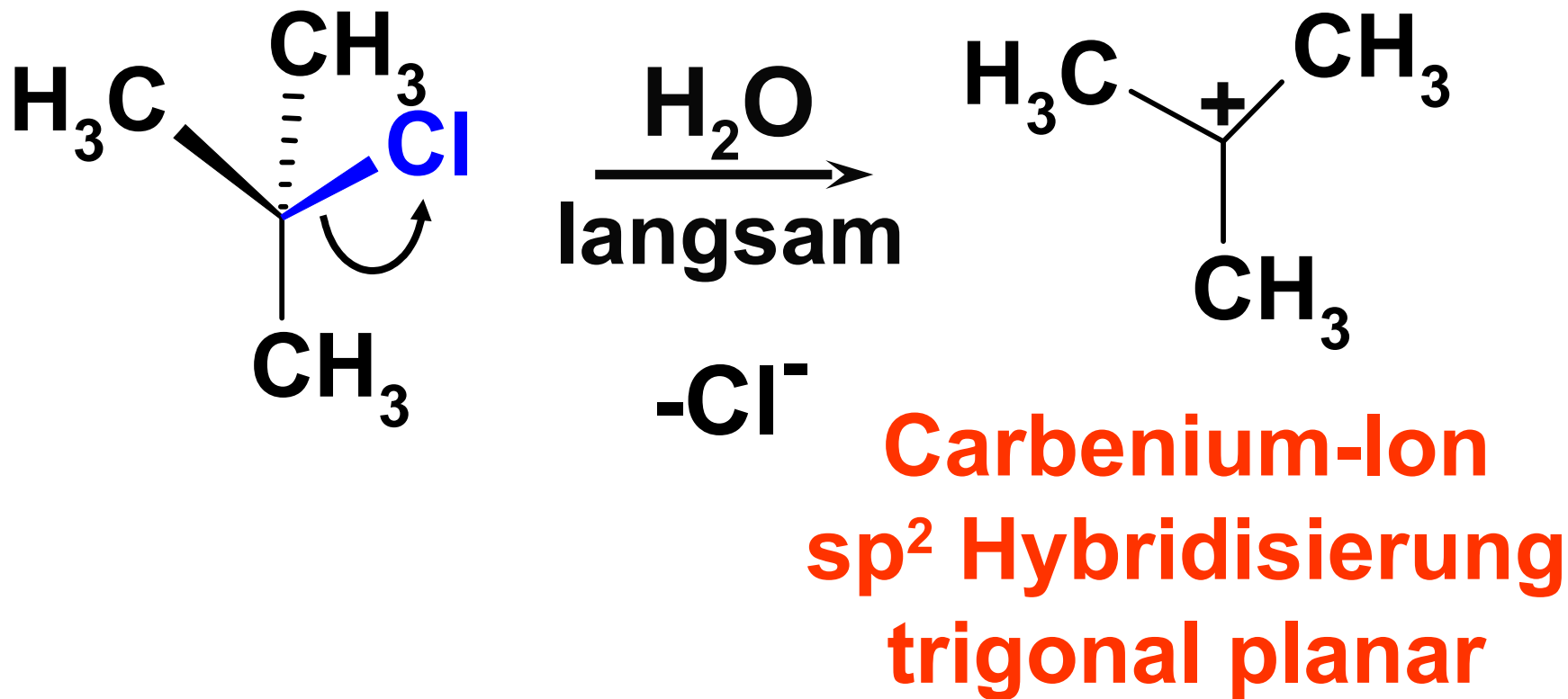


Energieprofil einer S_N1 -Reaktion. Als Zwischenstufe bildet sich ein Carbenium-Ion.

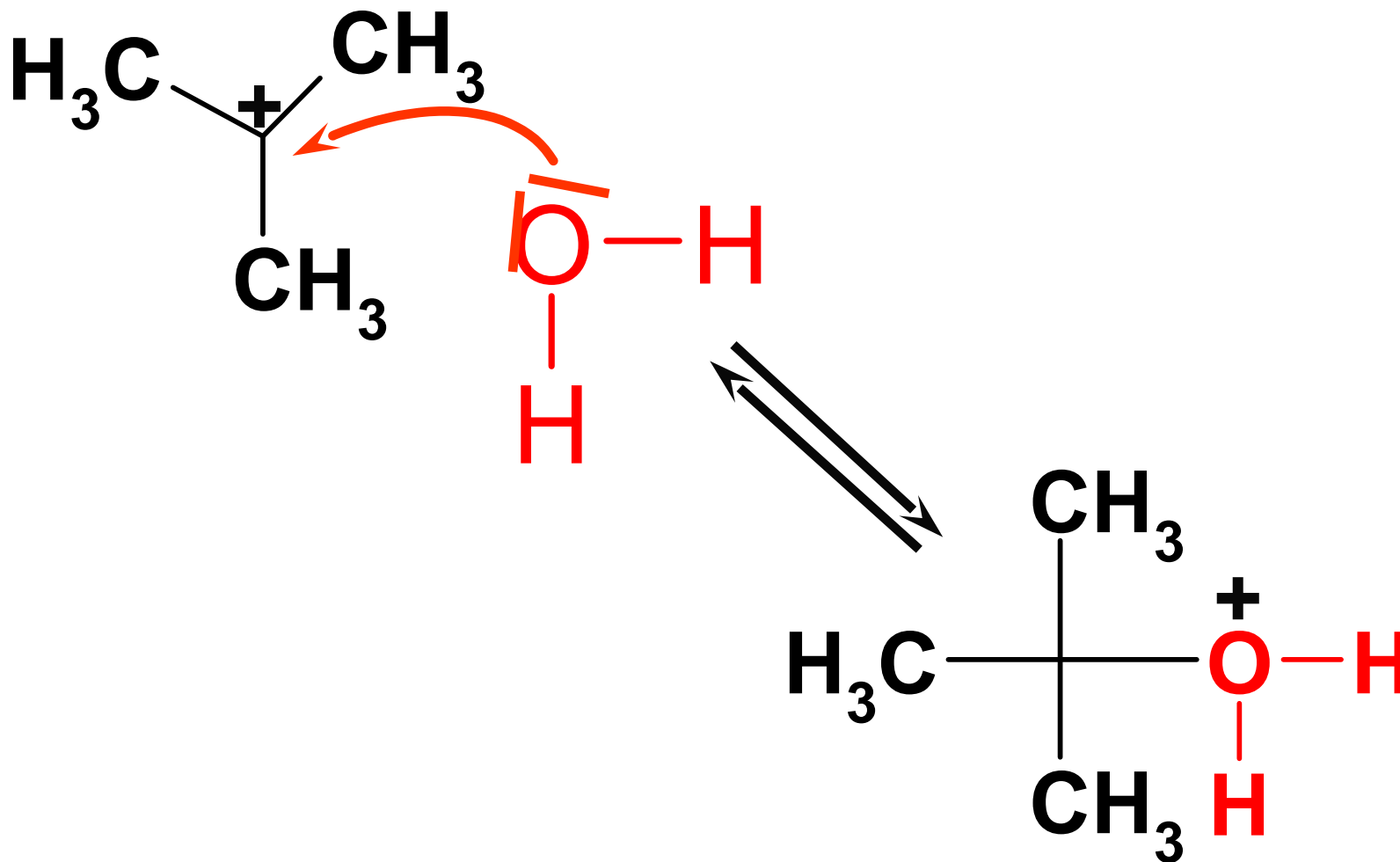
S_N1 - Mechanismus

(Hydrolyse von *tert*-Butylchlorid)

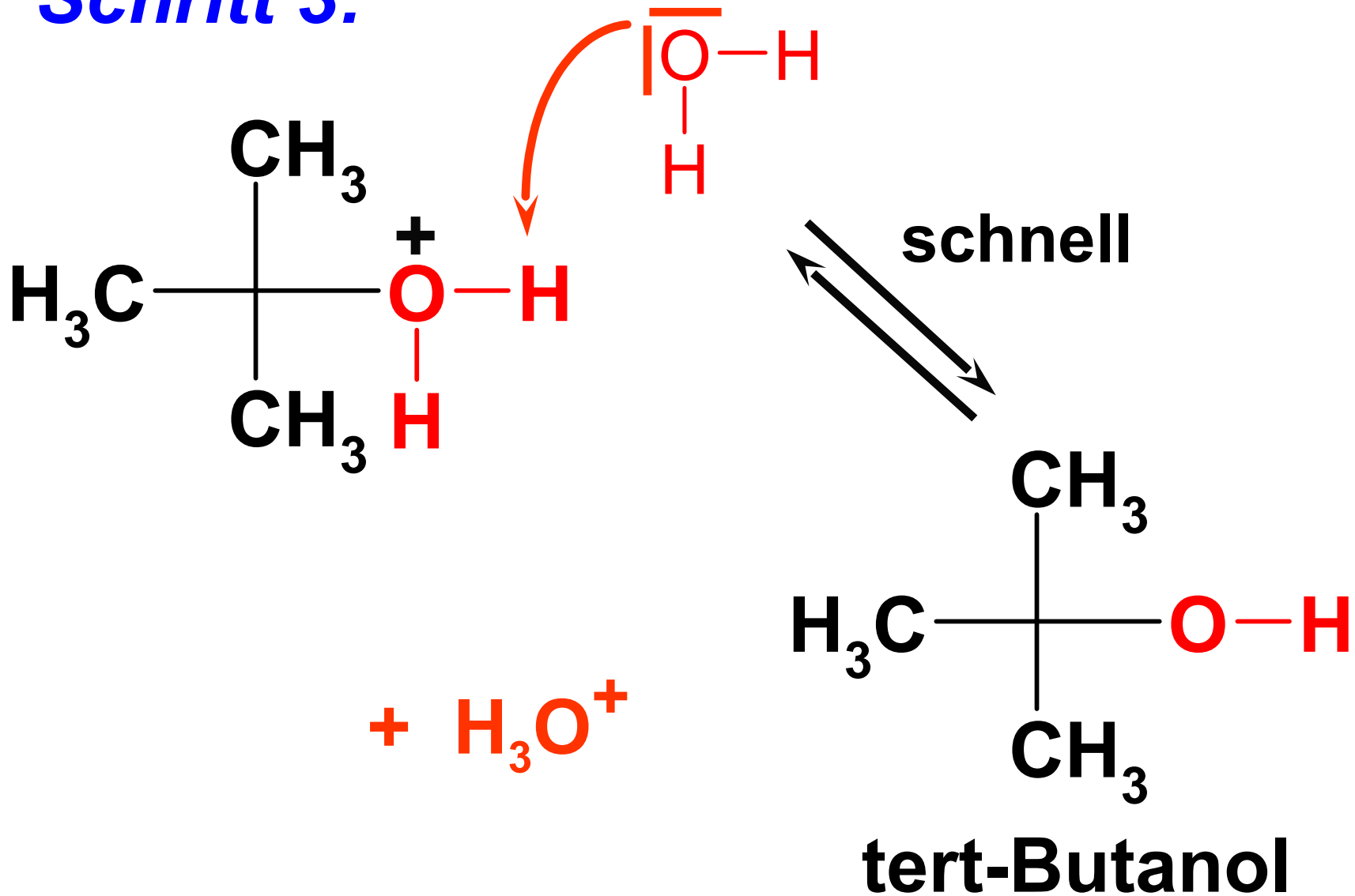
Schritt 1: Geschwindigkeitsbestimmend!



Schritt 2: schnell



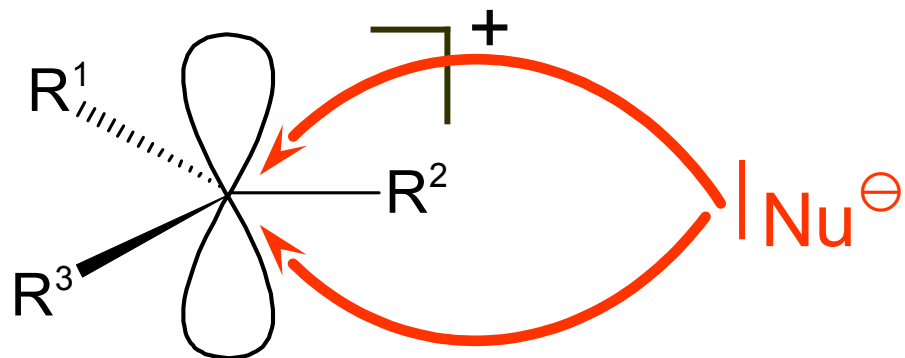
Schritt 3:



S_N1 -Reaktionsmechanismus

- Bindungsbruch erfolgt als erster Schritt unabhängig von der Bindungsbildung
- Es bildet sich ein (planares) **Carbenium-Ion**
- Angriff des Nucleophiles auf das elektrophile Zentrum kann von beiden Seiten erfolgen
 - Es bildet sich eine racemische Mischung
 - **Die S_N1 -Reaktion ist nicht stereospezifisch!**

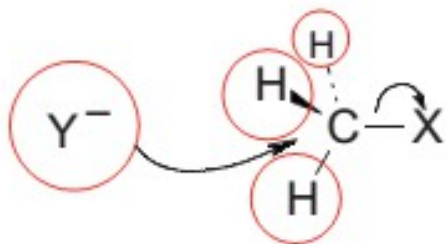
Racemisierung



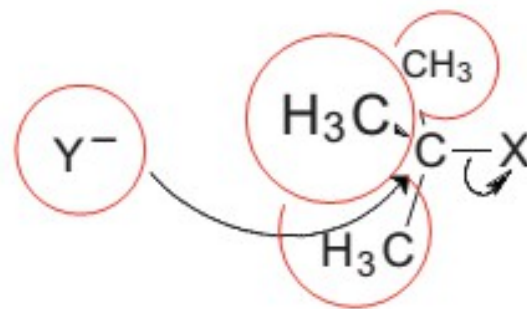
Zusammenfassung S_N2/S_N1

- Substitutionen an H_3C-X und am primären Kohlenstoffatom verlaufen fast immer nach dem bimolekularen Mechanismus (S_N2) und außerdem schnell. Waldensche Umkehr.
- Substitutionen am tertiären Kohlenstoffatom verlaufen nach dem monomolekularen Mechanismus (S_N1) und ebenfalls schnell. Racemisierung.
- Substitutionen am sekundären Kohlenstoffatom erfolgen **nach beiden** Mechanismen, außerdem langsam, da die Voraussetzungen für den einen oder anderen Mechanismus nur ungenügend erfüllt sind.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem bimolekularen Mechanismus ist eine Folge der *sterischen Hinderung*. Je mehr Alkylreste an das Kohlenstoffatom mit der Abgangsgruppe gebunden sind, desto langsamer verläuft die Substitution. Bei Verbindungen mit einem tertiären C-Atom ist diese Hinderung bereits so groß, dass eine Substitution nach **S_N2** praktisch ausbleibt.

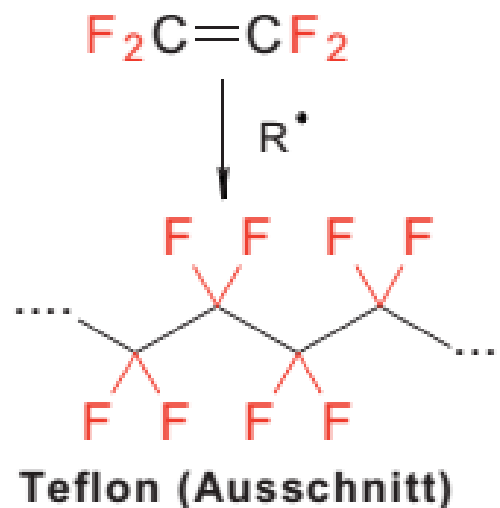
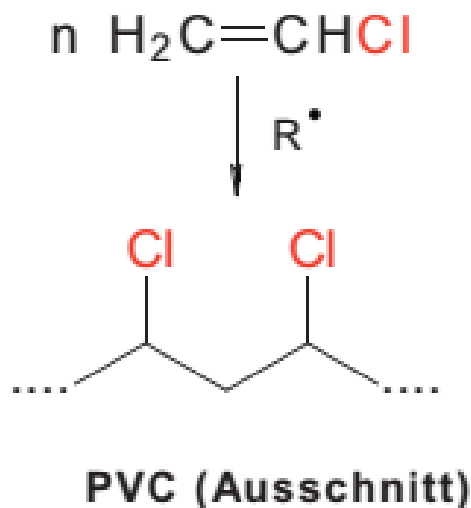


Methylverbindung:
bimolekulare Verdrängung **schnell**



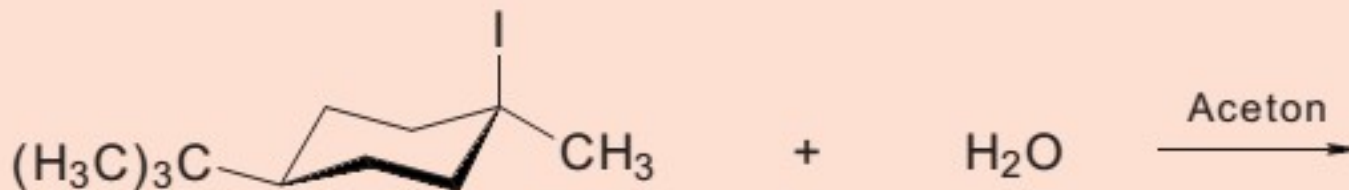
tert-Butylverbindung:
bimolekulare Verdrängung **sehr langsam**

Polymere mit Halogenatomen haben günstige technische Eigenschaften: Sie werden von Chemikalien nicht angegriffen und sind nur schwer entzündbar.



Aufgabe:

3. Vervollständigen Sie folgende Gleichung:



Grignard-Verbindungen

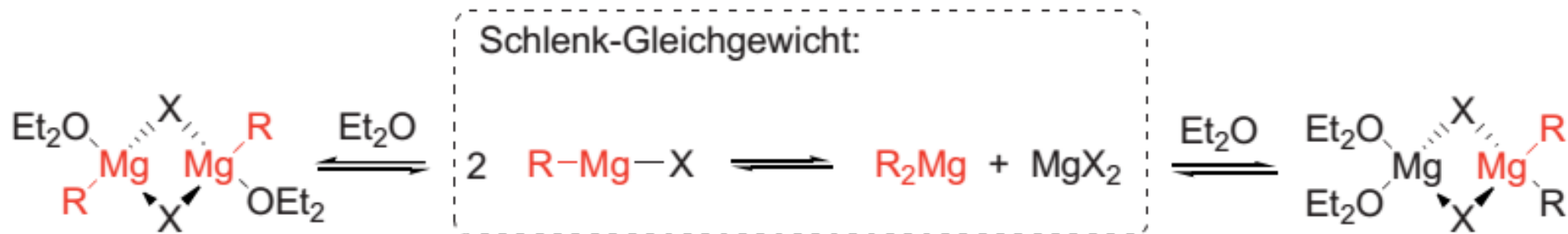


R = Alkyl, Aryl, Vinyl

X = Cl, Br, I

Grignard-Reagenzien

Victor Grignard (geb. 1871 in Cherbourg, **Nobelpreis** für Chemie 1912). Aufbau:





ENDE