

# Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe

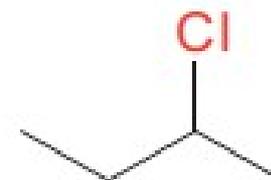
Alkylhalogenide und Arylhalogenide.  
Nukleophiler Mechanismus der  
Substitutionsreaktionen ( $S_N1$  und  $S_N2$ ) in  
den Halogenalkanen.

# 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.



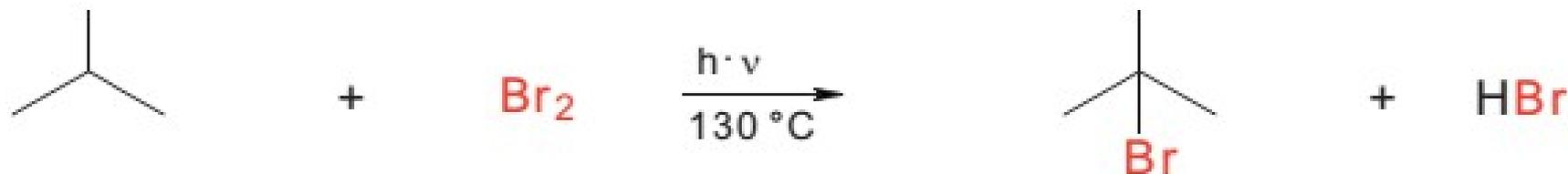
**1-Chlorbutan** oder **Butylchlorid**



**2-Chlorbutan** oder **2-Butylchlorid**

## Darstellung:

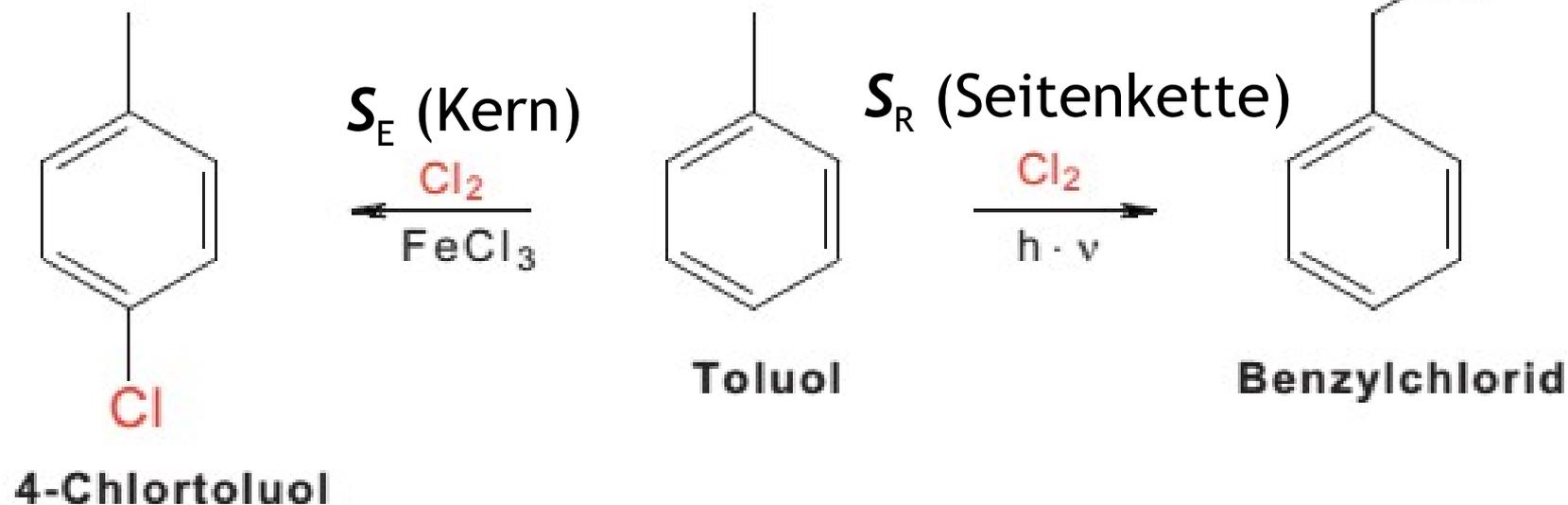
1. Aus Alkanen und Halogen (radikalische Substitution):



Isobutan

tert-Butylbromid

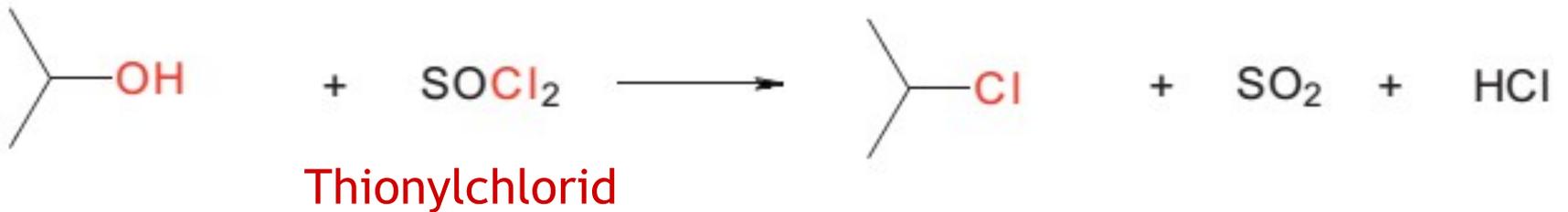
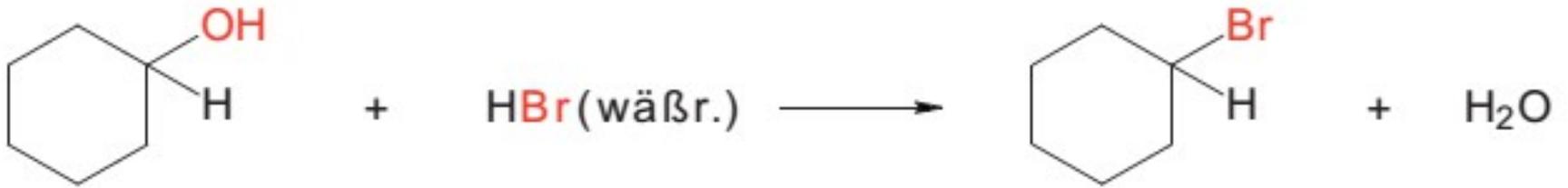
## 2. Aus Aromaten und Halogen:



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

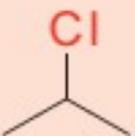
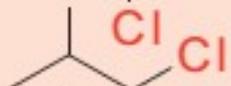
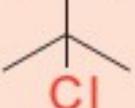


#### 4. Aus Alkoholen und Halogenwasserstoff oder Säurehalogenid:



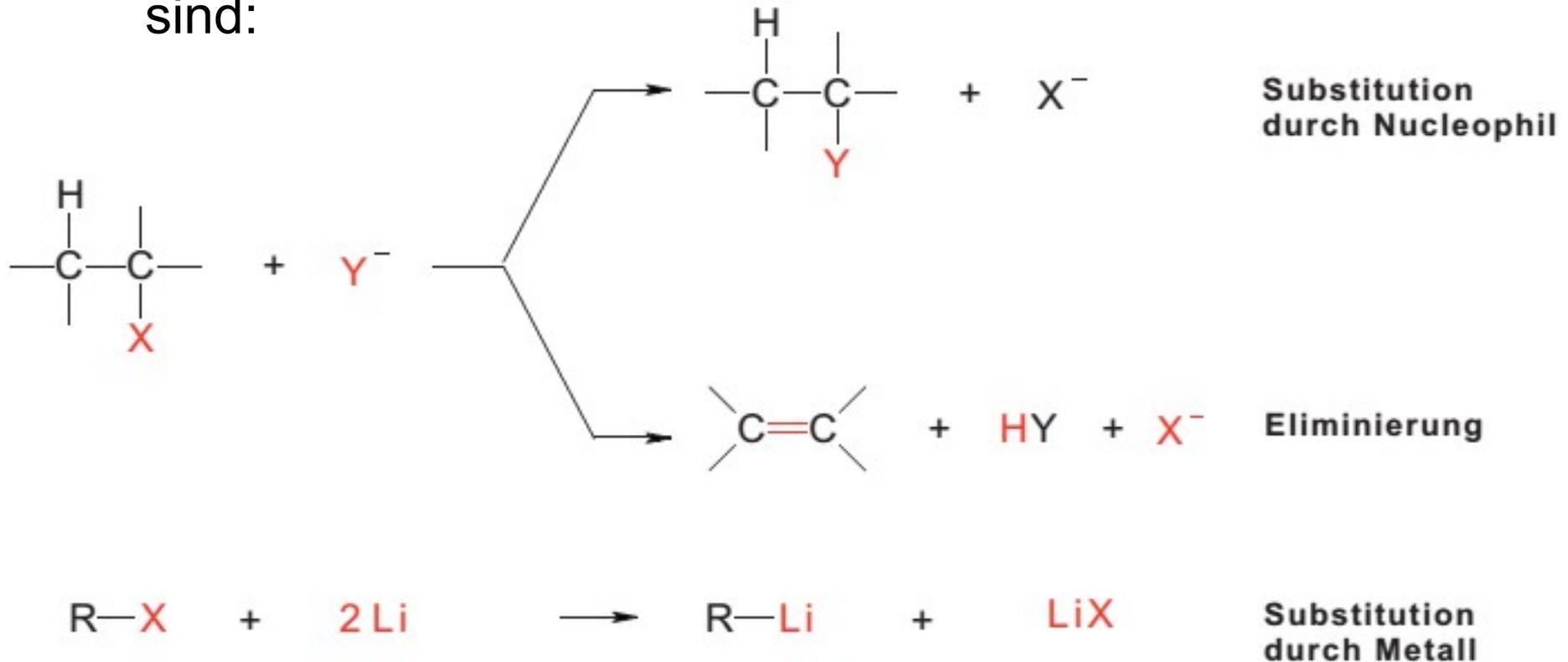
*Auch:* SOBr<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> usw.

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  $\text{Y}^\ominus$  eintreten.

# Beispiele nucleophiler Substitutionen

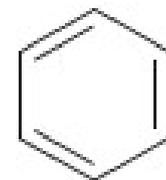
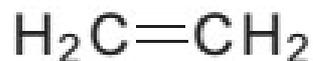
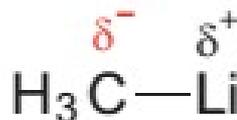
Substrat	Nucleophil	Produkt	Abgangsgruppe
$\text{CH}_3\text{Cl}$	$+ \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$+ \text{Cl}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$+ \text{H}_3\text{CO}^-$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$+ \text{I}^-$
$\text{CH}_3\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$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

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

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

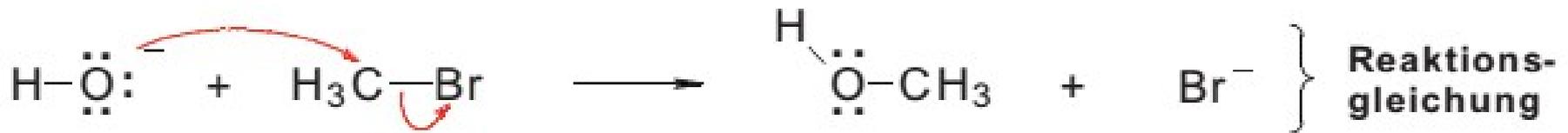


Spaltung **vor** dem Angriff von  $Y^-$ :



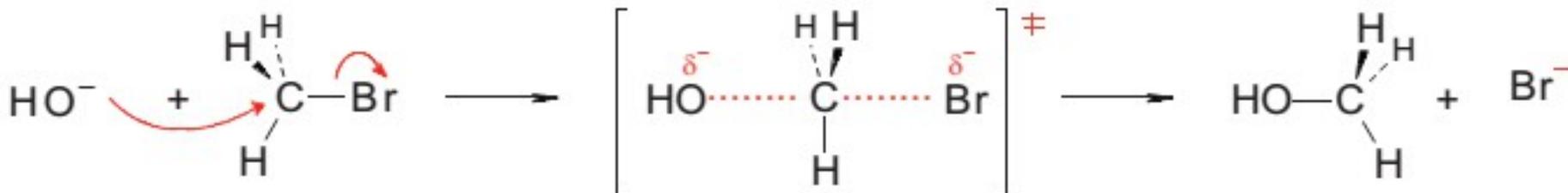
# Die S<sub>N</sub>2-Reaktion

Die Geschwindigkeit der Reaktion, ausgedrückt in Konzentrationsabnahme pro Zeiteinheit ( $-d[\text{CH}_3\text{Br}]/dt$ ;  $[\text{CH}_3\text{Br}]$  = Konzentration von  $\text{CH}_3\text{Br}$ ) 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.

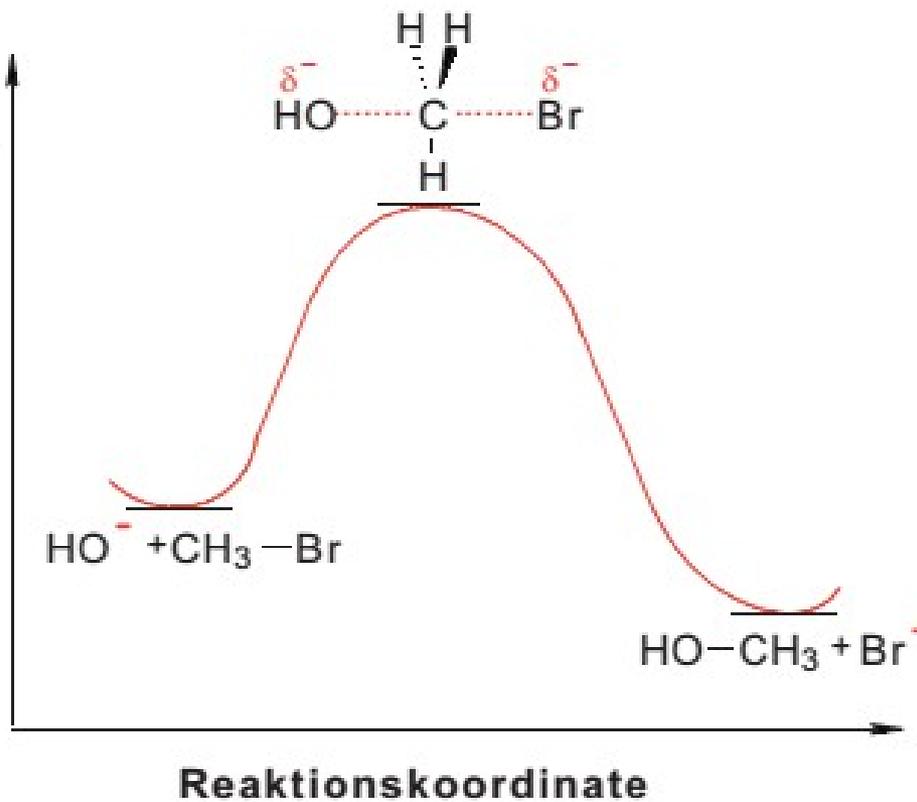


Am Übergangszustand einer  $S_N2$ -Reaktion sind **zwei** Moleküle (Ionen) beteiligt.

Bei der  $S_N2$ -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*.

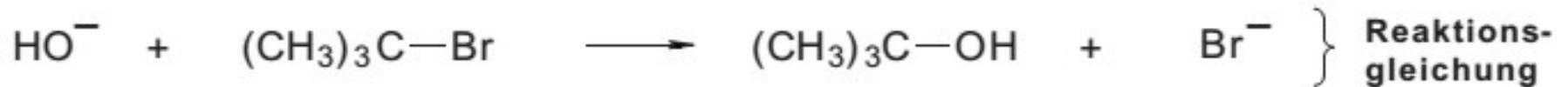


potentielle  
Energie



Energieprofil  
einer  $S_N2$ -  
Reaktion. Es tritt  
keine Zwischen-  
stufe auf.

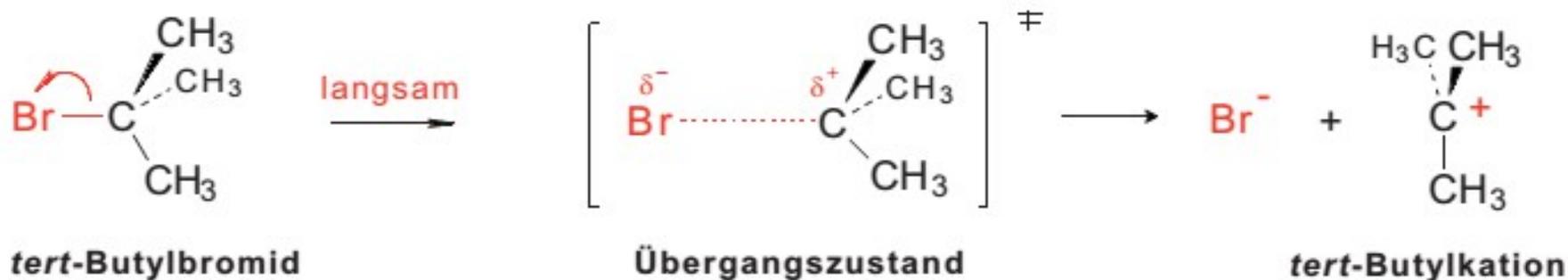
# Die S<sub>N</sub>1-Reaktion



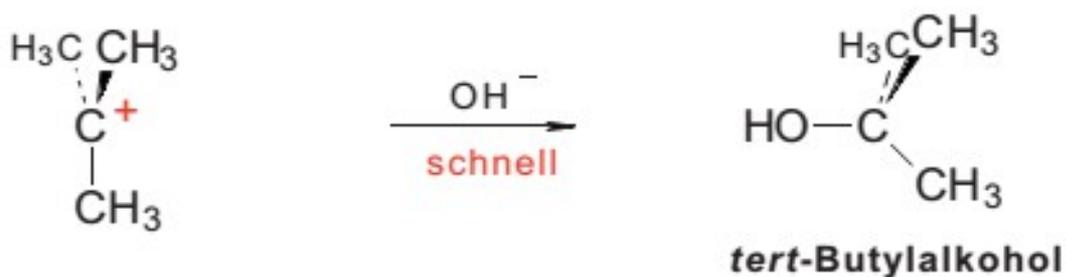
$$-\frac{d [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \quad \left. \vphantom{-\frac{d [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt}} \right\} \text{Geschwindigkeitsgleichung}$$

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

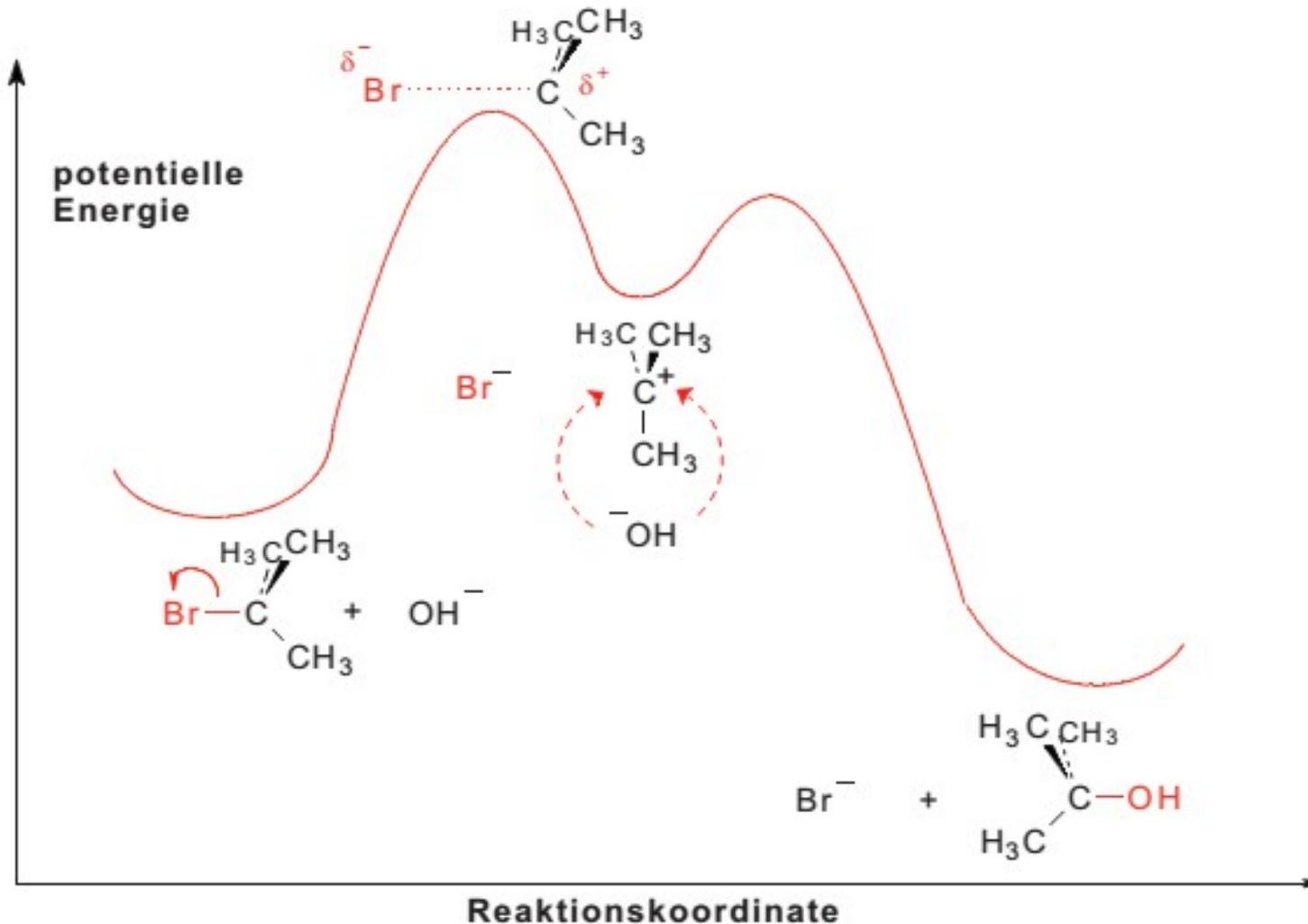
## Schritt 1: Bildung des Carbenium-Ions



## Schritt 2: Reaktion des Carbenium-Ions



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

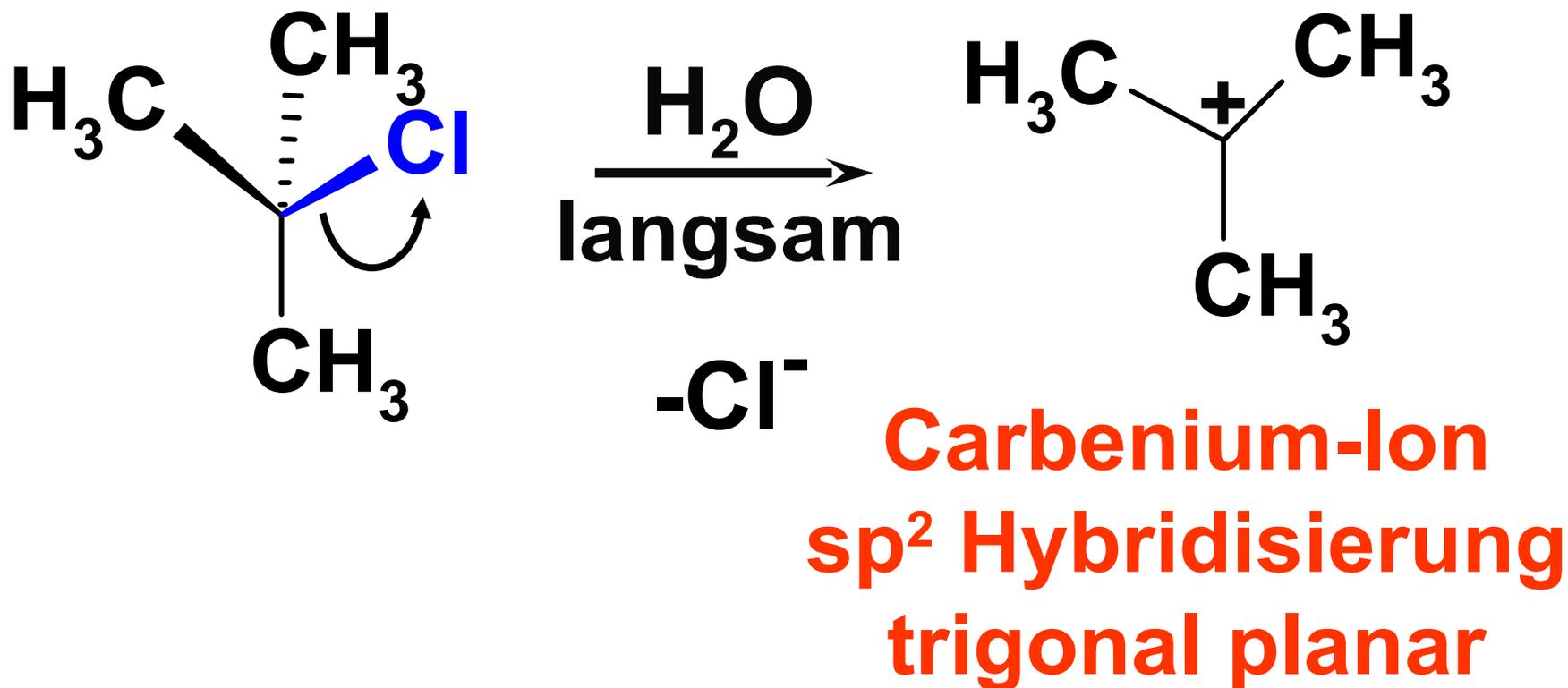


Energieprofil einer  $S_N1$ -Reaktion. Als Zwischenstufe bildet sich ein Carbenium-Ion.

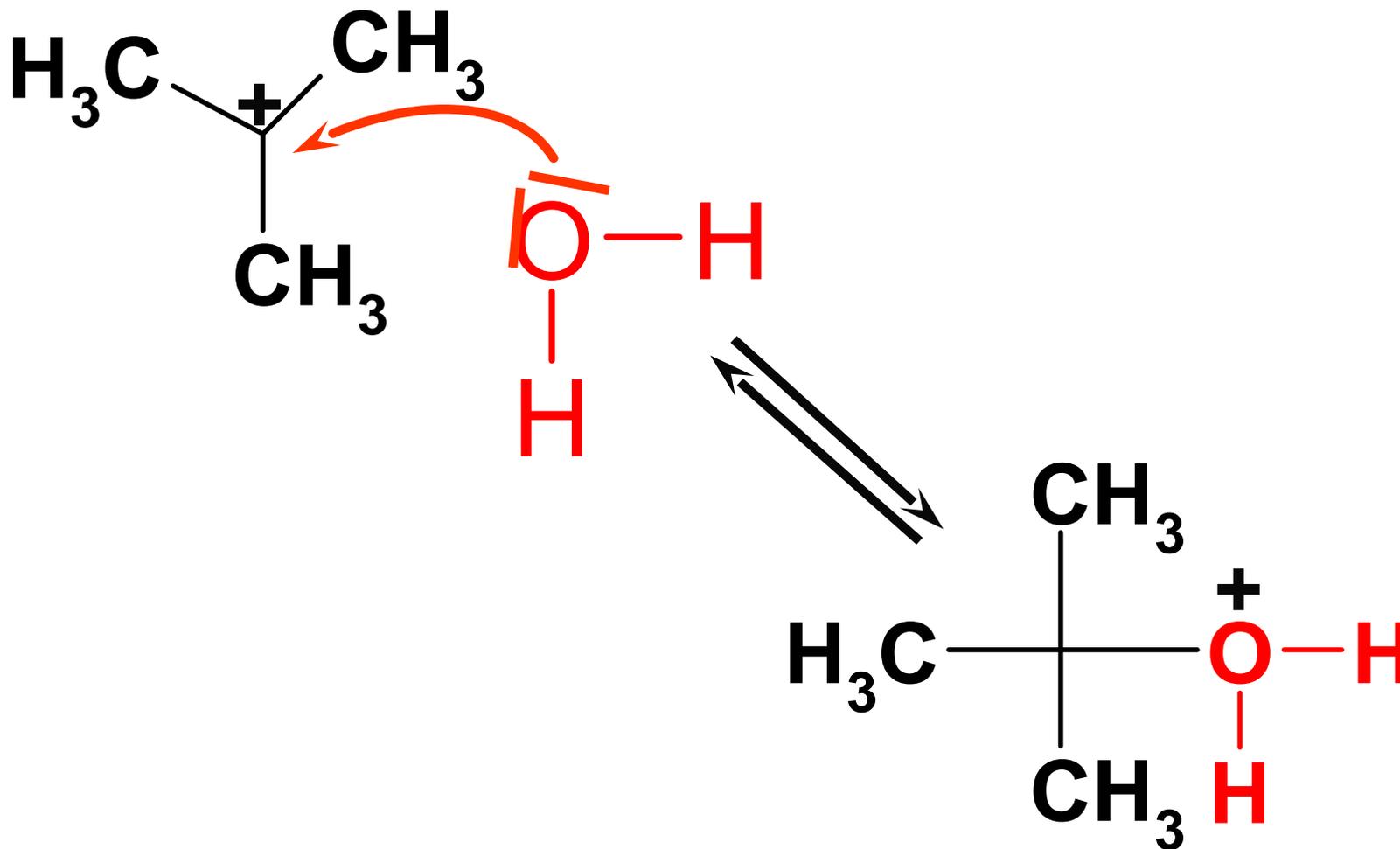
# $S_N1$ - Mechanismus

(Hydrolyse von *tert*-Butylchlorid)

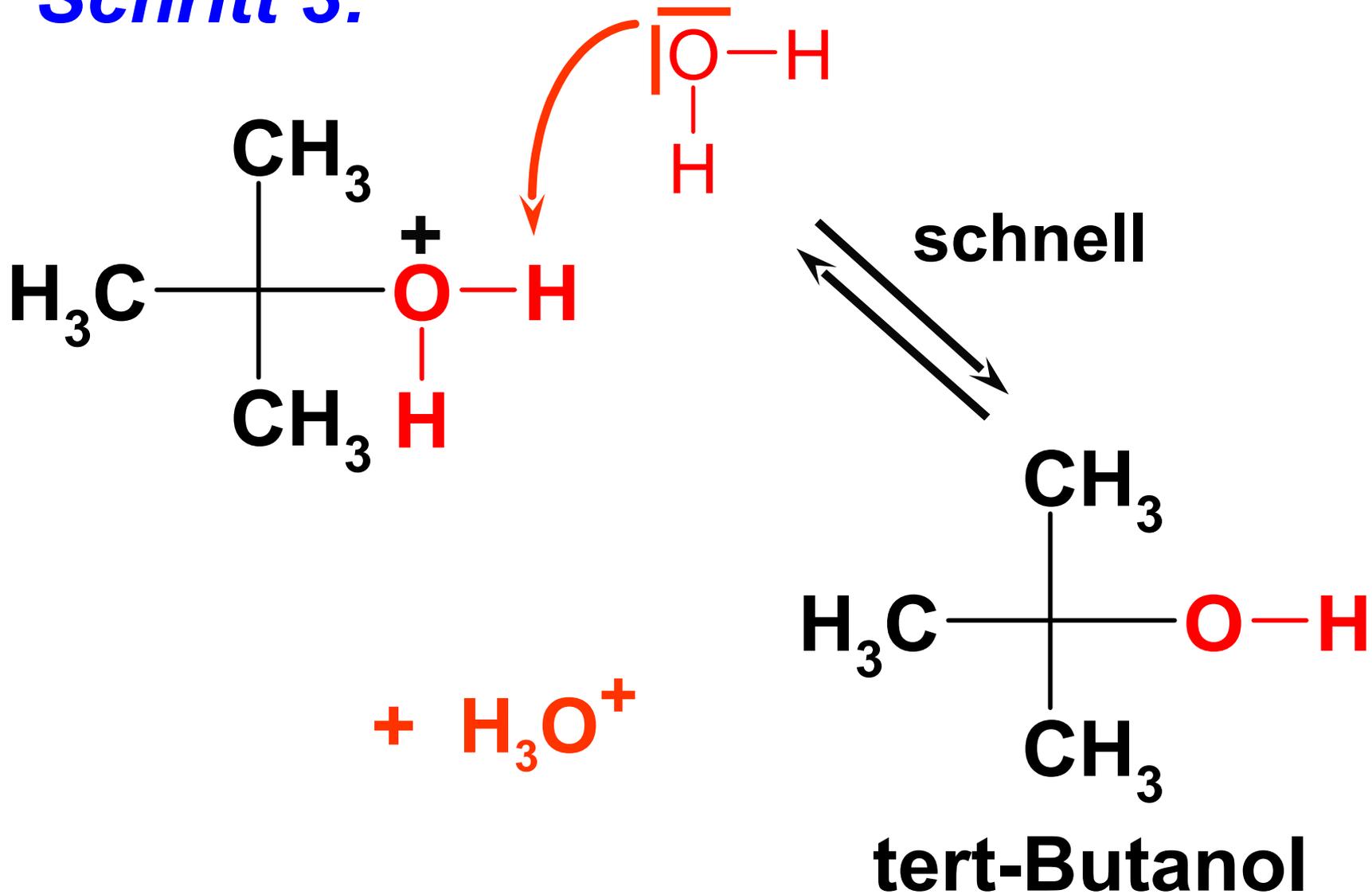
**Schritt 1:** Geschwindigkeitsbestimmend!



## Schritt 2: schnell



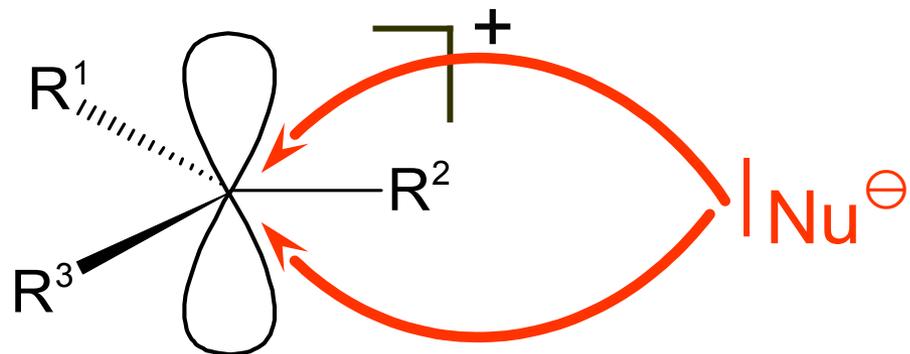
## Schritt 3:



# $S_N1$ -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!**

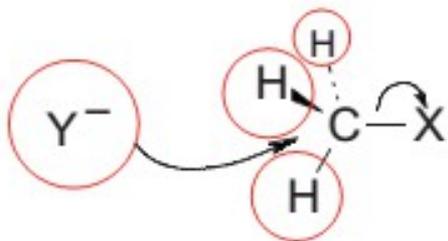
**Racemisierung**



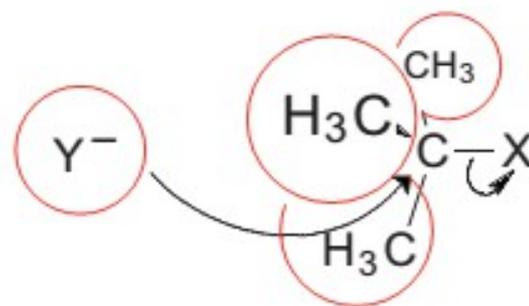
# Zusammenfassung $S_N2/S_N1$

- 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.

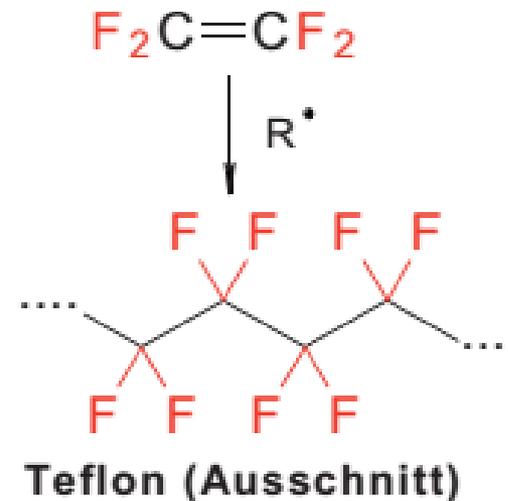
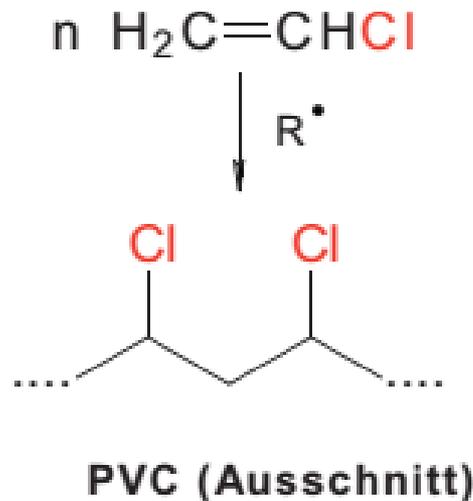


Methylverbindung:  
bimolekulare Verdrängung **schnell**



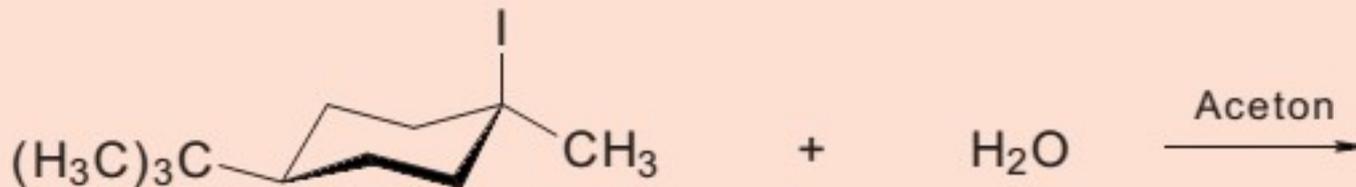
tert-Butylverbindung:  
bimolekulare Verdrängung **sehr langsam**

**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

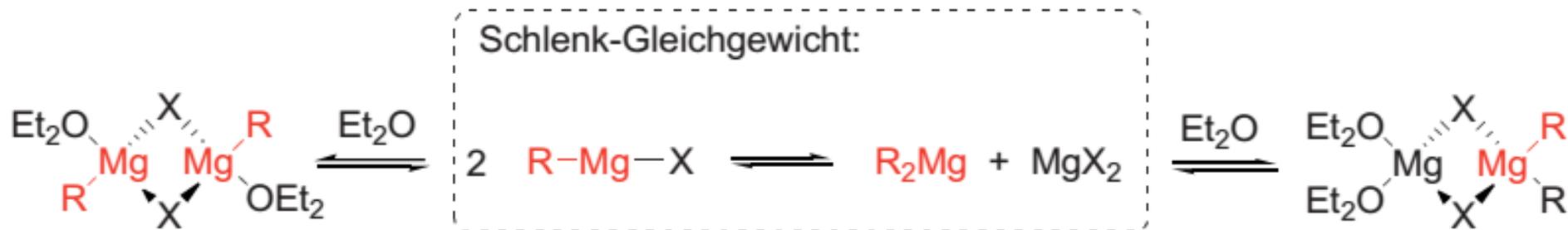


R = Alkyl, Aryl, Vinyl

X = Cl, Br, I

Grignard-Reagenzien

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





**ENDE**