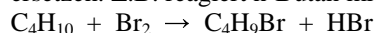


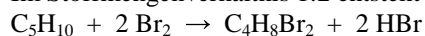
2.2. Halogenalkane

2.2.1. Herstellung

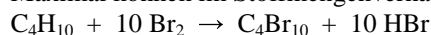
Durch radikalische Substitution lassen sich ein oder mehrere H-Atome eines Alkans durch Halogenatome ersetzen. Z.B. reagiert n-Butan mit Brom im Stoffmengenverhältnis 1:1 unter Lichteinwirkung zu Brom-Butan:



Im Stoffmengenverhältnis 1:2 entsteht Dibrom-Butan:



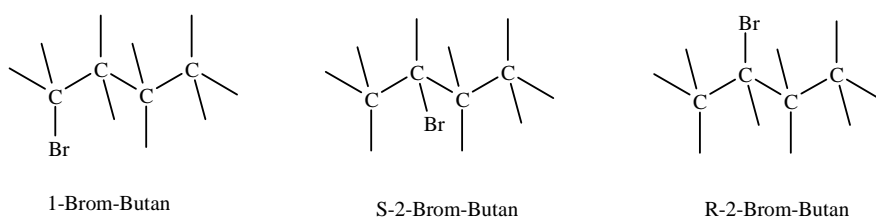
Maximal können im Stoffmengenverhältnis 1:14 alle 14 H-Atome ersetzt werden:



2.2.2. Stereoisomerie

Konstitutionsisomerie und Stereoisomerie

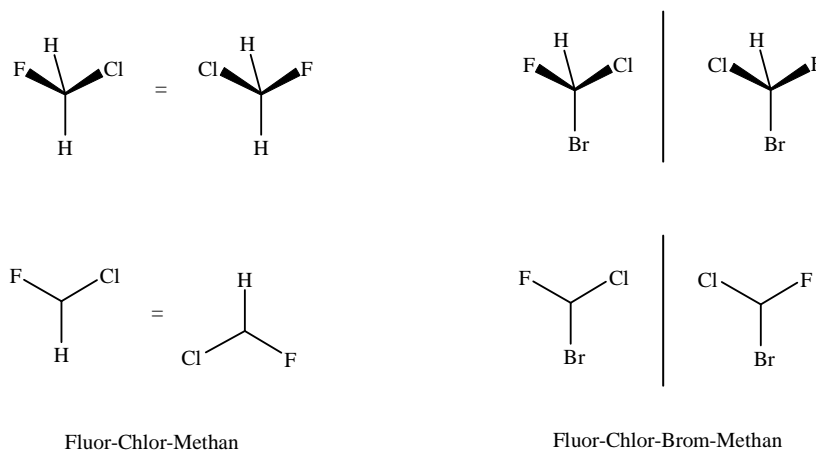
Brom-Butan bildet die beiden **Konstitutionsisomeren** 1-Brom-Butan und 2-Brom-Butan die sich in der **Reihenfolge** der Atome unterscheiden. 2-Brom-Butan bildet aber seinerseits zwei **Stereoisomere**, die sich nur in der **räumlichen Anordnung** der Atome unterscheiden.



Die beiden Stereoisomere von 2-Brom-Butan verhalten sich ähnlich wie die rechte und die linke Hand wie Bild und Spiegelbild. Moleküle, die solche Spiegelbildisomere bilden können, heißen **chiral** (griech. = **händig**).

Asymmetrische C-Atome und optische Isomerie

Das einfachste chirale Molekül ist **Fluor-Chlor-Brom-Methan**. Dagegen bildet **Fluor-Chlor-Methan** keine Stereoisomere, da sich Bild und Spiegelbild durch **Drehen** des Moleküls ineinander überführen lassen und daher identisch sind:



Stereoisomere sind also immer dann möglich, wenn ein Molekül ein oder mehrere C-Atome mit vier verschiedenen Substituenten (**asymmetrisches C-Atom**) enthält. Stereoisomere, die sich in der Konfiguration eines **asymmetrischen C-Atoms** unterscheiden, nennt man **optische Isomere**, da sie sich durch das unterschiedliche Verhalten der Isomere gegenüber **polarisiertem Licht** nachweisen lassen. (vgl. 4.2. Kohlenhydrate) Im Gegensatz dazu stehen **geometrischen Isomere**, die sich in der Konfiguration einer **Doppelbindung** unterscheiden (vgl. 2.3. ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

Benennung von Stereoisomeren nach der R/S-Nomenklatur

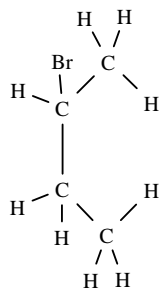
1. Man stellt das asymmetrische C-Atom auf den **leichtesten** Substituenten (in der Regel das H-Atom) und betrachtet die übrigen drei Substituenten von oben.
2. Es erhält dann die Bezeichnung R (**rectus** = rechts) bzw. S (**sinister** = links), wenn die **Masse der direkt benachbarten Atome** rechtsherum bzw. linksherum abnimmt.
3. Wenn zwei oder mehr direkt benachbarte Atome **gleich** sind, bezieht man die **direkten Nachbarn dieser gleichen Atome** mit ein.
4. **Doppelt gebundene** Atome werden **doppelt gezählt**.

Die Fischer-Projektion

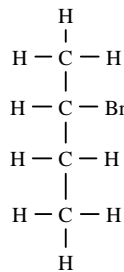
Sie wird zur **Darstellung und Unterscheidung von länger-kettigen Stereoisomeren** verwendet:

1. Die C-Kette wird so auf eine Rolle gewickelt, dass die Substituenten wie Stacheln rechts und links nach außen abstehen.
2. Die Rolle mit dem Molekül wird aufgebogen und auf die Papier- bzw. Tafel Ebene gelegt, so dass das höchstoxidierte C-Atom möglichst weit oben ist.
3. Man erhält eine senkrecht angeordnete Hauptkette, die oben und unten vom Betrachter wegstrebt und die waagrecht angeordneten Substituenten, die rechts und links auf den Betrachter zuweisen:

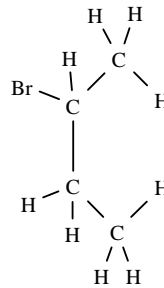
Beispiel: Stereoisomere von 2-Brombutan



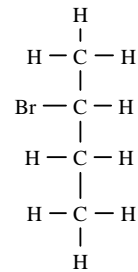
=



S-2-Brom-Butan (D-Form)



=

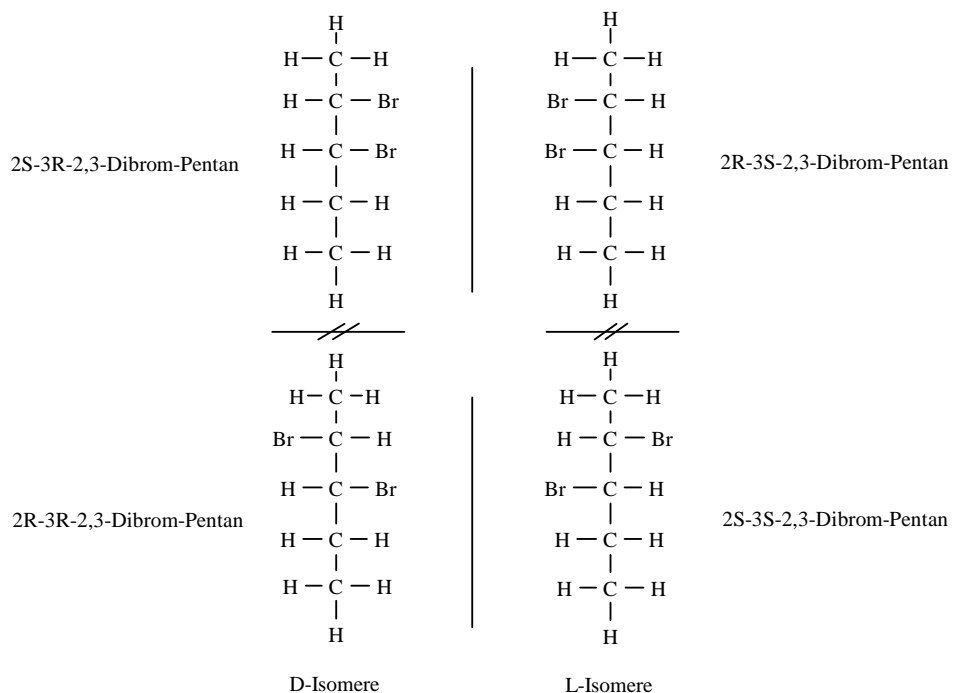


R-2-Brom-Butan (L-Form)

Symmetriebeziehungen zwischen optischen Isomeren

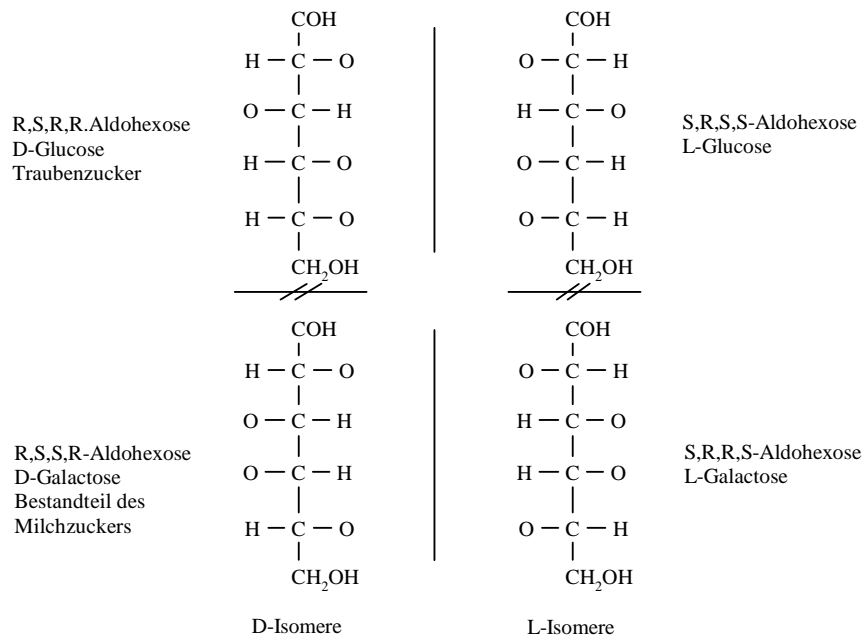
Moleküle, die nur **ein** asymmetrisches C-Atom besitzen, bilden immer **Enantiomere** (Spiegelbildisomere) Moleküle mit **mehreren** asymmetrischen C-Atomen bilden auch **Diastereomere**, die sich nicht durch Spiegelung aufeinander abbilden lassen:

Beispiel: Stereoisomere von 2, 3-Dibrom-Hexan

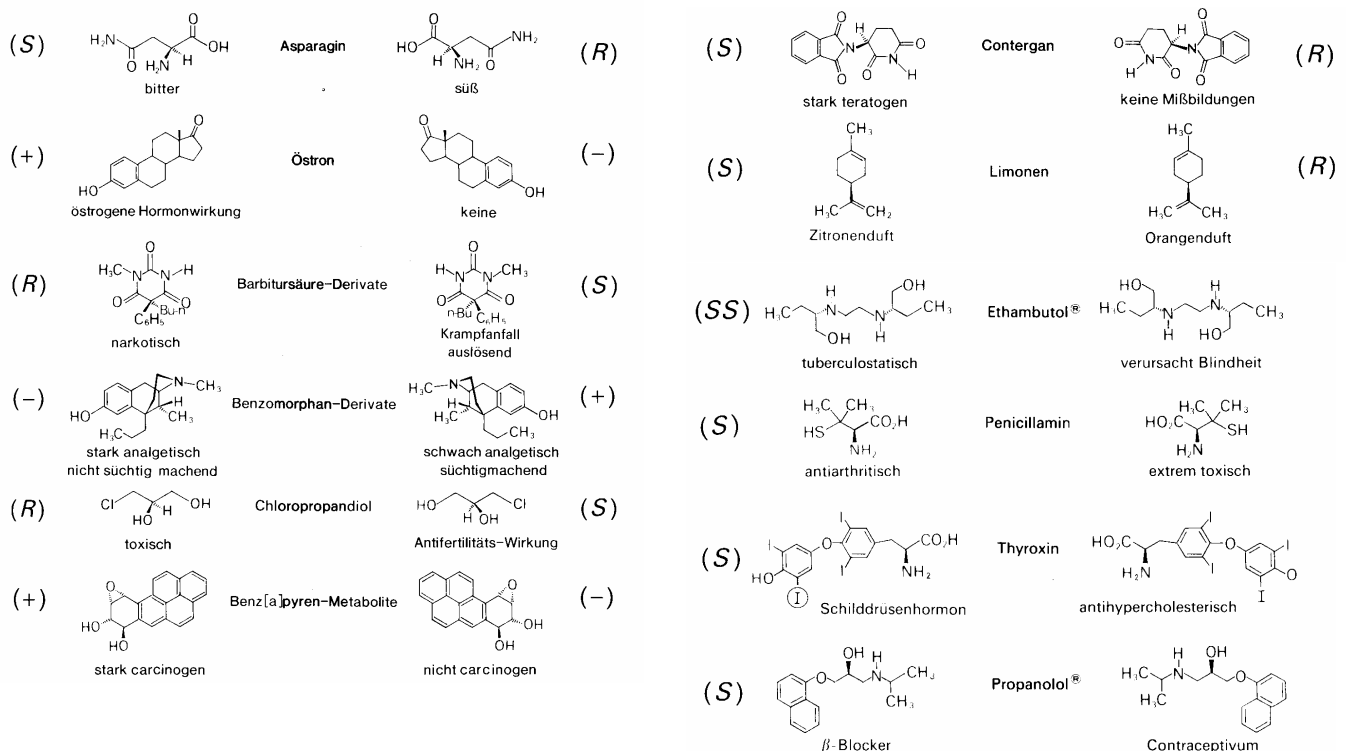


Benennung von Stereoisomeren nach der L-D-Nomenklatur

In der Biochemie der **Aminosäuren** und **Kohlenhydrate** hat sich die vereinfachte **L/D-Nomenklatur** durchgesetzt: Eine Verbindung erhält die Bezeichnung L (**laevus** = links) bzw. D (**dexter** = rechts), wenn das Heteroatom des **untersten asymmetrischen C-Atoms** in der Fischer-Projektion links bzw. rechts steht. Die übrigen asymmetrischen C-Atome werden mit dieser Nomenklatur nicht berücksichtigt, da sich für die entsprechenden Isomere **Trivialnamen** eingebürgert haben:



Unterschiedliche physiologische Wirkung von Enantiomeren



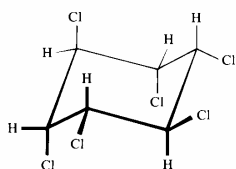
2.2.3. Chlorkohlenwasserstoffe (CKW)

Allgemeine Eigenschaften

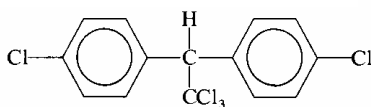
| Vorteile | Nachteile |
|--|---|
| Lösen Fette, Öle, Wachse, Lacke, Kunststoffe nicht oder nur wenig brennbar größere Dichte als Wasser Ausgangspunkt für viele organische Synthesen (S _n -Reaktion!) | Mehr oder weniger starke Nervengifte , z.B. kann CHCl ₃ zu Atem- und Herzlähmung führen. Teilweise sehr giftige Abbauprodukte , z. B. entsteht aus CH ₂ Cl ₂ durch Oxidation in der Leber das Atemgift CO. Mehr oder weniger krebserregend , da vor allem die sekundären Amine an den Nukleinbasen Cl ⁻ und Br ⁻ (nicht aber F ⁻ !) an CKW substituieren und dabei selber alkyliert werden: R ₂ NH ₂ ⁺ + RCl → R ₃ NH ⁺ + Cl ⁻ . |

Beispiele

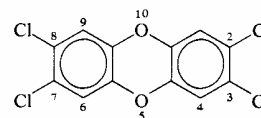
| Trivialname | IUPAC-Name | Formel | Verwendung |
|--|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Tetra | Tetrachlormethan | CCl ₄ | Lösungsmittel , SP 77°C |
| Chloroform | Trichlormethan | CHCl ₃ | Lösungsmittel , SP 62°C |
| Methylenchlorid | Dichlormethan | CH ₂ Cl ₂ | Lösungsmittel , SP 40°C Extraktionsmittel z.B. für Olivenöl (!) |
| | Chlorethan | H ₃ C-CH ₂ Cl | Kältespray , SP 12°C bei Sportverletzungen |
| Lindan (nach dem Entdecker van der Linden) | γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan | s.u. | Von 8 Stereoisomeren ist nur das γ-Isomer ein wirksames Insektizid . In EU und USA verboten, da vor allem α- und β-Isomere für den Menschen giftig und schwer abbaubar sind. Entsteht durch radikalische Addition von Chlor an Benzol |
| DDT | p,p-Dichlordiphenyltrichlorethan | s.u. | Insektizid speziell gegen Anopheles-Mücke (Überträger von Malaria, Fleckfieber, Schlafkrankheit), in EU verboten (s.o.) |
| Dioxin | 2,3,7,8-Tetrachlor dibenzo-1,4-dioxin | s.u. | Entlaubungsmittel und chemischer Kampfstoff im Vietnamkrieg, stark teratogen. Entsteht bei Müllverbrennung mit unzureichenden Temperaturen aus CKW, insbesondere PVC |
| Vinylchlorid | Chlorethen | H ₂ C=CHCl | Polymerisation zu PVC |



γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan
(Lindan)



p,p-Dichlordiphenyltrichlorethan
(DDT).



2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-1,4-dioxin
(Dioxin),

2.2.4. Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)

Allgemeine Eigenschaften

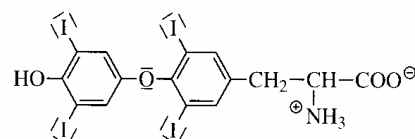
| Vorteile | Nachteile |
|--|--|
| nicht giftig nicht brennbar geruchlos geringe Siedepunkte | Schädigung der Ozonschicht Der natürliche Zerfall des Ozons, verläuft aufgrund der niedrigen Temperaturen und Drücke in der Stratosphäre unter Bildung eines Sauerstoffradikals: $O_3 \rightarrow O_2 + O$. Diese Reaktion geht nur sehr langsam vor sich, solange sie nicht durch die Zerfallsprodukte der FCKW katalysiert wird: 1. Bildung eines Chlorradikals durch Lichteinwirkung $CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl\cdot + Cl\cdot$, 2. Das Radikal reagiert mit Ozon $Cl\cdot + O_3 \rightarrow O_2 + ClO\cdot$, 3. Das Chlorradikal wird durch Reaktion mit einem weiteren Ozonmolekül regeneriert: $ClO\cdot + O_3 \rightarrow Cl\cdot + 2 O_2$ Treibhauseffekt: Ebenso wie Glas, Plexiglas und CO_2 absorbieren FCKW die von der Erde abgestrahlte Wärmestrahlung und heizen sich dabei auf |

Beispiele

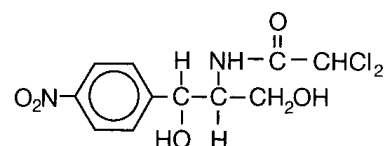
| Trivialname | IUPAC-Name | Formel | Sp in °C | Verwendung |
|--------------------|-----------------------------------|---------------|----------|---|
| Frigen 11/Halon 11 | Trichlorfluormethan | CCl_3F | 25 | Kühl-/Löschmittel, schonendes (weil schwächer wirksames) LM |
| Frigen 12/Halon 12 | Dichlordifluormethan | CCl_2F_2 | -30 | Kühl-/Löschmittel |
| Halothan | 1,1,1-Trifluor-2,2-Bromchlorethan | $F_3C-CHBrCl$ | 50 | Narkosemittel |
| | Tetrafluorethen | $F_2C=CF_2$ | -76 | Polymerisation zu Teflon |

2.2.5. Halogenkohlenwasserstoffe in der Natur

Im Vergleich zu vielen anderen organischen Stoffklassen kommen Halogenverbindungen in der Natur relativ selten vor. Eine Ausnahme im menschlichen Organismus stellt das **Schilddrüsenhormon Thyroxin** dar, das aus der Aminosäure Tyrosin im Körper gebildet wird (siehe 4.3.)



Ansonsten werden Halogenverbindungen hauptsächlich von Mikroorganismen als Abwehrstoff gegen artfremde Organismen gebildet. Das von dem Bakterium *Streptomyces venezuelae* produzierte **Chloramphenicol** hemmt die Eiweißsynthese konkurrierender Bakterien. Da zu diesen u.a. auch Salmonellen, Streptokokken und Meningitis-Bakterien gehören, wird es heute vollsynthetisch „nachgebaut“ und als **Antibiotikum** eingesetzt. Beim Abbau entsteht allerdings ein Nitrobenzylradikal, welches in einigen Fällen eine vermutlich allergisch bedingte irreversible und tödliche Zersetzung des Knochenmarks zur Folge hat



2.2.6. Nukleophile Substitution S_n

Elektrophile und nukleophile Teilchen

Teilchen, die eine **geringere** Elektronendichte als ein gewöhnliches aliphatisches (= in Alkanen auftretendes) C-Atom besitzen bzw. positiv geladen oder polarisiert sind, werden durch Stellen mit erhöhter Elektronendichte wie z.B. Mehrfachbindungen, negativ polarisierte oder geladene C-Atome angezogen. Solche Teilchen nennt man daher **elektrophil** (elektronenliebend). Typische Elektrophile sind die positiv polarisierten H-Atome in Halogenwasserstoffen HF, HCl, HBr und HI sowie in Wasser H_2O .

Entsprechend werden Teilchen mit **höheren** Elektronendichten **nukleophil** genannt, da sie durch elektronenarme Stellen wie z.B. positiv polarisierte oder geladene C-Atome angezogen werden. Typische Nukleophile sind. Halogenid-Ionen F^- , Cl^- , Br^- und I^- , Hydroxid-Ionen OH^- und Ammoniak NH_3 . Ihr nukleophiler Charakter steigt mit wachsender **Basizität** in der Reihe $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < NH_3 < OH^-$ an.

Polare und unpolare Reaktionen

In Halogenalkanen ist das C-Atom positiviert und kann durch nukleophile Teilchen angegriffen werden. Dabei wird das Halogen durch das angreifende Nukleophil verdrängt und geht als Halogenid-Ion in Lösung. Die **nukleophile Substitution** ist daher eine charakteristische Reaktion für die C–X-Einfachbindung (X = Halogen) als **funktionelle Gruppe**. Im Gegensatz zu der radikalischen Substitution S_R an Alkanen handelt es sich um **polare Umsetzungen**, die durch polare Lösungsmittel begünstigt werden und unabhängig von Radikalbildnern oder Lichtverhältnissen sind.

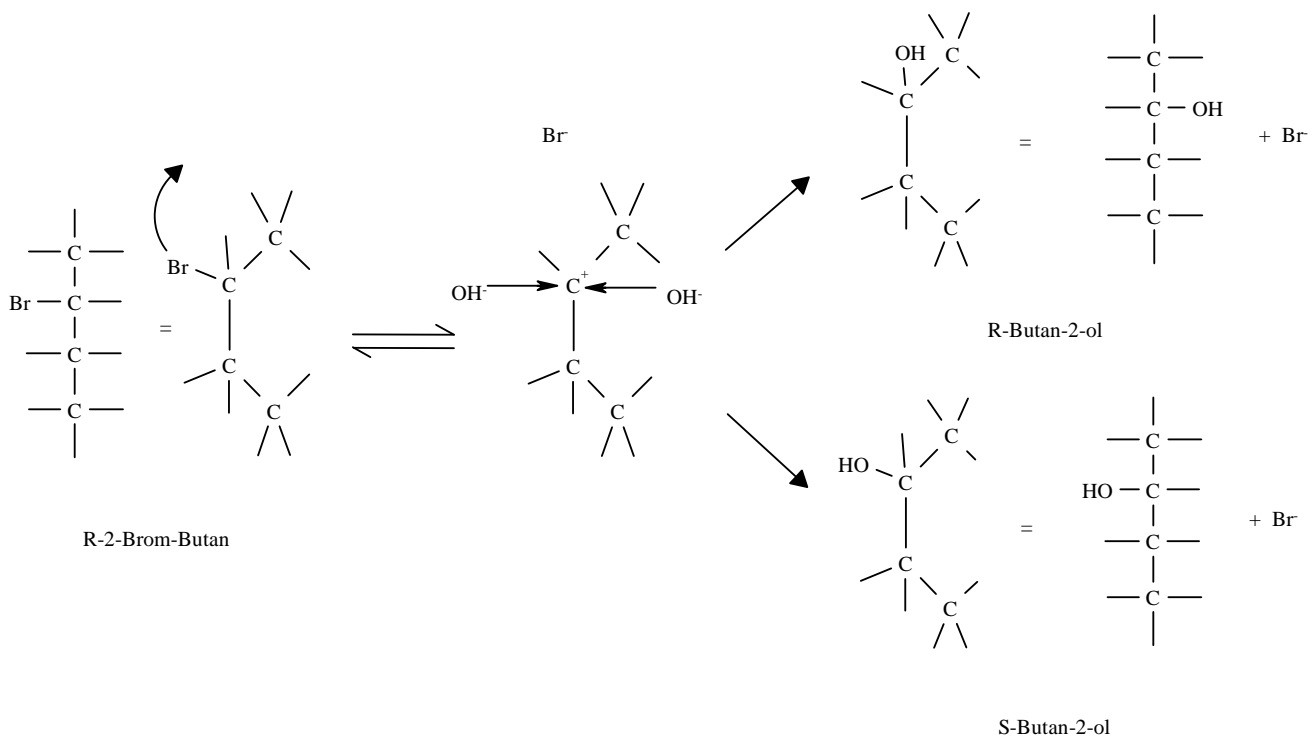
Mechanismus am Beispiel der Reaktion von 2R-2-Brom-Butan mit OH^-

1. Schritt: Bildung des Carbenium-Ions

Unter dem Einfluß des polaren Lösungsmittel und des von der **Rückseite** her sich nähernden OH^- verstärkt sich die Polarisierung der C–Br-Bindung, bis sich das Br^- -Ion ganz ablöst. Zurück bleibt ein positiv geladenes **Carbenium-Ion**, das nur noch drei Substituenten besitzt und daher **eben** gebaut ist (**sp^2 -Hybridisierung**, vgl. 2.3.).

2. Schritt: Angriff des Nucleophils auf das Carbenium-Ion

Das ebene Carbenium-Ion kann von beiden Seiten her durch OH^- angegriffen werden, wobei die **Rückseite** bevorzugt wird. Der Grund liegt darin, dass an der Rückseite das hineindrängende OH^- schon in günstiger Position liegt, während ein von der Vorderseite her konkurrierendes OH^- durch das abgehende Br^- abgestoßen wird. Man erhält also aus 2R-2-Brom-Butan ein Gemisch aus viel 2S-Butan-2-ol und wenig 2R-Butan-2-ol:



Sterischer Verlauf an primären, sekundären und tertiären C-Atomen

An **primären** C-Atomen verläuft die Ablösung des Halogenid-Ions und der Angriff des Nucleophils nahezu **gleichzeitig**. Im Übergangszustand entfernt sich das Halogenid-Ion von der einen Seite, während das Nucleophil von der **anderen Seite** her angreift. Bei Substitutionen an primären C-Atomen kommt es daher zu einer **Umkehrung** der Konfiguration: Aus einem R-Edukt wird ein S-Produkt und umgekehrt.

An **sekundären** und besonders **tertiären** C-Atomen wird die Bildung des Carbenium-Ions durch die +I-Wirkung der Alkylgruppen erleichtert. Es entsteht im Idealfall auch ohne den rückseitigen Angriff des Nucleophils und ist so langlebig, dass es **von beiden Seiten gleichermaßen** durch das Nucleophil angegriffen werden kann. Daher entsteht bei Substitutionen an sekundären und tertiären C-Atomen ein **racemisches Gemisch**: Sowohl aus einem R-Edukt als auch aus einem S-Edukt entsteht ein Gemisch aus R- und S-Produkten.

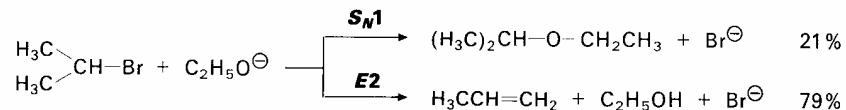
Einfluß des Lösungsmittels

Da sowohl das Nucleophil als auch das abgehende Halogenid-Ion und meistens auch das Zwischenprodukt polar oder ionisch sind, kann die nukleophile Substitution nur in oder an der Grenze zu **polaren Lösungsmitteln** ablaufen! Halogenalkane sind selbst aber nur sehr wenig polar und verlangen nach unpolaren Lösungsmitteln, so dass die Wahl des Lösungsmittels oft die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Durchführung darstellt.

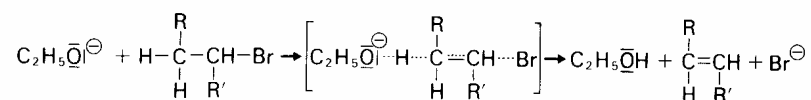
2.2.7. Elimination

Mechanismus

Lässt man auf ein Halogenalkan ein Nucleophil einwirken, das zugleich eine starke Base ist, so tritt als Konkurrenzreaktion zur bimolekularen Substitution eine Elimination auf, für welche man ebenfalls ein Zeitgesetz zweiter Ordnung findet (E_2). So liefert die Reaktion von Bromalkanen mit Natriumethylat neben dem als Substitutionsprodukt zu erwartenden Ether auch in gewissen Mengen Alken:



Bei einer solchen Reaktion erfolgen Abspaltung des Protons und Austritt der Abgangsgruppe gleichzeitig, und der aktivierte Komplex muß folgendermaßen formuliert werden:



Im Übergangszustand beginnt sich die Doppelbindung auszubilden, während die C-H- und C-Br-Bindungen sich trennen.

Orientierung der Doppelbindung (Saytzev-Regel)

In der Regel bildet sich die Doppelbindung am stärker substituierten C-Atom aus, da **verzweigte Alkene stabiler** sind als unverzweigte. Z. B. liefert die Reaktion von 2-Brom-Propan mit NaOEt 81% Buten-2 und 19% Buten-1. Aus Platzgründen halten sich die angreifende Base und die Abgangsgruppe im Übergangszustand meistens auf entgegen gesetzten Seiten des Moleküls auf, so dass vorwiegend **trans-Produkte** entstehen.

Konkurrenz von Substitution und Elimination

Im Gegensatz zur $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion greift das Nucleophil hier nicht ein C-Atom, sondern ein H-Atom an; die Elimination wird deshalb um so mehr begünstigt, je stärker **basisch** das Nucleophil ist. So ist die Nucleophilie des Br^- und des OH^- -Ions ungefähr gleich; das OH^- -Ion ist aber viel stärker basisch, so dass Br^- fast ausschließlich substituierend wirken, während OH^- auch Alkenanteile ergeben.

Die Alkenausbeute wächst mit der **Zahl der angreifbaren H-Atome**. Z. B. liefert die Reaktion mit NaOEt bei Bromethan nur 1 % Ethen, 2-Brom-Propan bereits 21 % Propen und 2-Brom-2-Methyl-Propan nahezu 100 % Isobuten.