

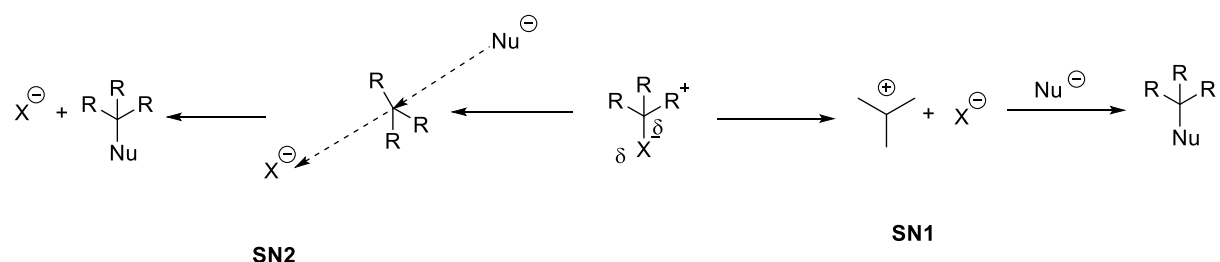
## Seminar Substitution, Alkohole und Ether

Sie werden sich sicher gewundert haben, dass die Seminare mit der radikalischen Substitution und den Alkylhalogeniden begonnen haben, obwohl Alkylhalogenide in der Praxis und im täglichen Leben kaum eine Rolle spielen. Das liegt daran, dass Alkylhalogenide erst die zweite Stufe beim Aufbau von organischen Molekülen darstellen und das Halogen im weiteren Verlauf der Synthese meist durch andere Molekülteile ausgetauscht wird. Unsere Chemieunternehmen dürfen z. B. nur eine begrenzte Menge an Halogeniden über den Vorfluter in die Flüsse einleiten. Das ist ein Faktor, der die Produktionskapazitäten begrenzt und der die Suche nach halogenfreien Reaktionswegen forciert.

Warum aber Halogen? Sie haben den Ablauf einer Substitution sicher schon in der Vorlesung gezeigt bekommen. Die Bindung zwischen Kohlenstoff C und einem Halogen X ist polar, d. h. die Bindungselektronen werden mehr zum elektronegativeren Element hingezogen, der Kohlenstoff bekommt eine positive Partialladung und das Halogen eine negative Partialladung. Wenn ich dem Halogenalkan einen Reaktionspartner anbiete, der selber einen Elektronenüberschuss oder gar eine negative Ladung trägt (Nucleophil – Nu), wird dieser am Ort der höchsten positiven Partialladung angreifen und möglicherweise das Halogenid von seinem Platz verdrängen. Wenn Sie sich die Elektronegativitäten der Elemente im Periodensystem anschauen, dann kann das nicht alles sein. Die Fluor-Kohlenstoff-Bindung ist außerordentlich polar, aber praktisch so fest, dass sie sich nicht mehr substituieren lässt, ohne das ganze Molekül zu zerstören. Auf der anderen Seite ist Kohlenstoff elektronegativer als Jod und trotzdem klappt die Substitution in nullkommanix. Es gibt also einen zweiten Effekt, der hängt mit den Ionenradien, der Überlappung der Orbitale und der damit verbundenen Stärke der Bindung zusammen. Fluor und Kohlenstoff befinden sich in der gleichen Periode des Periodensystems, die Orbitale liegen in derselben Größenordnung, bedingen eine optimale Überlappung und eine hohe Bindungsstärke. Im Vergleich zum Kohlenstoff ist Jod gigantisch, die Überlappung der Orbitale klein und die Bindung nur schwach.

**Hinweis:** Das macht sich auch makroskopisch bemerkbar. Jodalkane sind nicht so richtig stabil. Sie färben sich beim Stehen an der Luft oder bei längerer Lagerung schnell dunkel bis schwarz.

In Bezug auf die Substitutionsreaktion bedeutet dies, dass es zwei verschiedene Mechanismen geben muss, die sich im Übergangszustand unterscheiden und die auch Konsequenzen auf die Struktur des Produktes haben.



Bei schwachen Bindungen wird erst die C-X-Bindung aufgelöst, ein Carbenium-Ion gebildet, das dann mit dem Nucleophil das Produkt bildet (SN1). Bei stärkeren Bindungen greift das Nucleophil am C an, es wird eine Bindung aufgebaut und gleichzeitig die Bindung zum Halogen X gelöst. Es gibt dabei kein Zwischenprodukt, sondern nur einen Übergangszustand. Das hat zur Folge, dass nach SN1 eine stereochemische Information verloren geht. Das Zwischenprodukt ist planar und das Nucleophil kann von beiden Seiten angreifen. Nach SN2 gibt es diese Möglichkeit nicht, das Nucleophil greift von

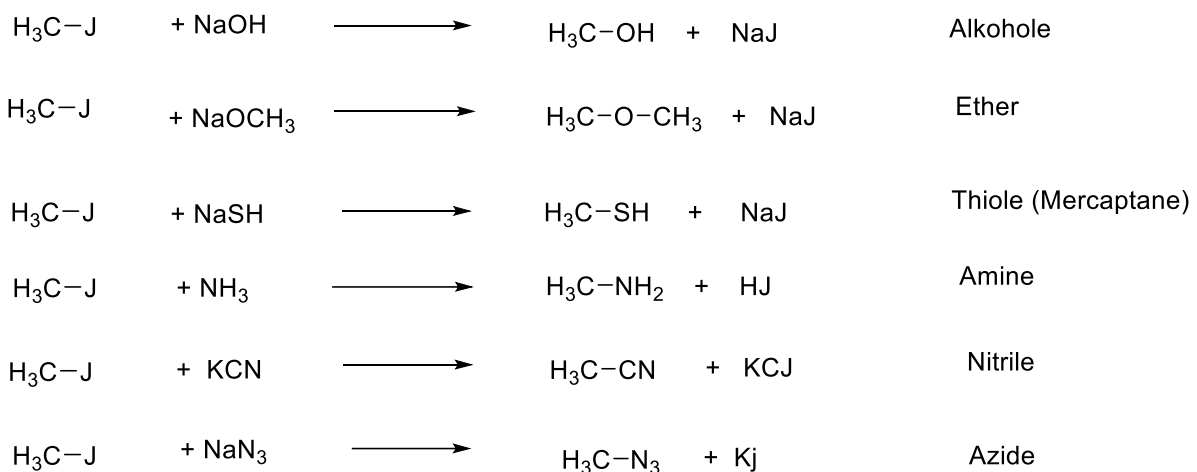
einer Seite an und das Halogenid tritt auf der entgegengesetzten Seite aus. Ein Stereozentrum erleidet eine Inversion, aus R wird S und umgekehrt.

**Hinweis:** Das gibt Ihnen die Möglichkeit die Reaktion zu steuern, polare Lösungsmittel bevorzugen den SN1 – Mechanismus da sie das Carbenium-Ion stabilisieren können. Immer dann, wenn das Zwischenprodukt durch äußere Effekte, z. B. +I oder Mesomerie, stabilisiert werden kann, steigt die Wahrscheinlichkeit für einen SN1-Mechanismus.

**Hinweis:** In den reaktiven Zentren von Enzymen sind die Aminosäuren so angeordnet, dass die Reaktion nach dem SN2 – Mechanismus abläuft. Das hat zur Folge, dass in der Natur alles was chiral sein kann auch chiral ist. Dies ist eines der ungeklärten Rätsel der Evolution.

**Aufgabe 1:** Bei genauerem Hinsehen ist doch nicht alles chiral. Es gibt einen Naturstoff der in großen Mengen produziert wird, jede Menge Stereozentren enthält, die aber alle als Racemat vorliegen. Wie heißt der Stoff? Was ziehen Sie für Schlussfolgerungen über den Bildungsmechanismus?

Mit Hilfe der Nucleophilen Substitution sind eine ganze Reihe an Stoffgruppen zugänglich. Das Bild zeigt einige ausgewählte Beispiele.

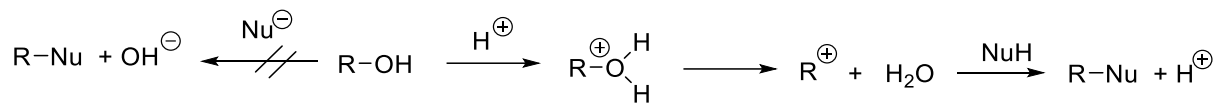


**Sicherheitshinweis:** Moleküle die schnell mit Nucleophilen reagieren, setzen sich auch mit den Nucleophilen in Ihren Zellen um und alkylieren Enzyme, Proteine und auch die DNA. Wenn Sie noch dazu leicht flüchtig sind, ist große Vorsicht geboten. Methyljodid ist giftig aber mit dem entsprechenden leicht flüchtigen Methylbromid können Sie einen Schiffscontainer oder eine ganze Lagerhalle frei von Lebewesen jeglicher Art machen.

Zu den hier dargestellten Stoffgruppen gehören wichtige Verbindungen die zum Grundwissen gehören und die Sie im Studium und im Beruf häufig verwenden werden. Dazu gibt es

**Aufgabe 2:** Ergänzen Sie die Namen der Verbindungen durch die Strukturformeln bzw. die Strukturformeln mit Namen und merken sich diese.

Die Nucleophile Substitution ist nicht nur auf Halogene als Startmaterial beschränkt. Jedes Heteroatom das eine höhere Elektronegativität als C hat oder nur eine schwache, polare Bindung aufbaut, kann substituiert werden. Kritisch ist es beim Sauerstoff. Auch er ist in der 2. Periode und sehr stark Elektronegativ. Analog zur C-F- Bindung lässt sich eine C-O-Bindung deshalb nur schwer substituieren. Da muss man einen kleinen Umweg nehmen.



Der Trick besteht darin, dass man die C-O-Bindung schwächt und gleichzeitig eine thermodynamisch günstige Abgangsgruppe schafft (H<sub>2</sub>O). Man zwingt das Molekül damit auf den SN1 Weg. Für die Reaktion sind nur katalytische Mengen an Säure notwendig. Oft verwendet man Toluolsulfonsäure (nachschießen!) als Katalysatorsäure.

Alkohole bilden sich formal, wenn ein Proton vom Wasser durch einen Alkylrest ersetzt wird, sie bilden eine homologe Reihe. Innerhalb der Reihe ändern sich die Eigenschaften kontinuierlich. Die niederen Homologen bis zum Propanol sind uneingeschränkt mit Wasser mischbar. Bei Butanol und Pentanol gibt es eine Mischungslücke, noch höhere Alkohole werden langsam unlöslich und wachsartig.

**Frage:** Wo kommen denn höhere Alkohole bzw. ihre Derivate in der Natur und in Ihrem täglichen Leben vor?

Insgesamt gibt es zahlreiche Möglichkeiten Alkohole herzustellen. Am Ende des Studienjahres müssten Sie zehn Möglichkeiten kennen, Nummer 1 ist die Nucleophile Substitution. Ether wiederum können aus Alkoholen hergestellt werden. Ether enthalten eine C-O-C Bindung aber es gibt auch Ether mit einer C-O-Si Bindung (Silylether) oder C-S-C Bindung (Thioether). Zur Herstellung von Ethern gibt es eine wichtige Namensreaktion, die Williamson-Ethersynthese. Die sollten Sie sich merken.

**Aufgabe:** Es gibt sogenannte Tischkamine oder auch Zimmerkamine wo die Flamme durch Verbrennen von Ethanol erzeugt wird. Rechnen Sie doch mal aus wieviel Liter Kohlendioxid und Wasser bei der Verbrennung von einem Schnapsglas (4 cl) Ethanol entstehen. Meist wird Bioethanol verwendet. Wo kommt denn Bioethanol her und wieviel Kohlendioxid entsteht bei der Produktion der besagten 4 cl Ethanol.

Schwierig wird es, wenn Sie mehrere substituierfähige Gruppen im Molekül haben. Hier müssen Sie sich an der schwächsten Bindung orientieren, denn genau da wird die geringste Aktivierungsenergie benötigt um eine vorhandene Bindung aufzubrechen und damit besteht an dieser Stelle die größte Wahrscheinlichkeit, dass die Substitution stattfindet. Einen weiteren, wichtigen Hinweis gibt Ihnen die Stabilität eines eventuell gebildeten Zwischenproduktes. Je stabiler das Zwischenprodukt desto wahrscheinlicher erfolgt an dieser Stelle eine SN1 Substitution. Darüber sprechen wir aber noch. Es gibt einen großen Unterschied in der Reaktivität, je nachdem ob sich die OH-Gruppe an einem SP<sup>2</sup> oder SP<sup>3</sup> hybridisierten C-Atom befindet, auch darüber sprechen wir noch.

Viel Spaß beim Üben und Rechnen!

DW

