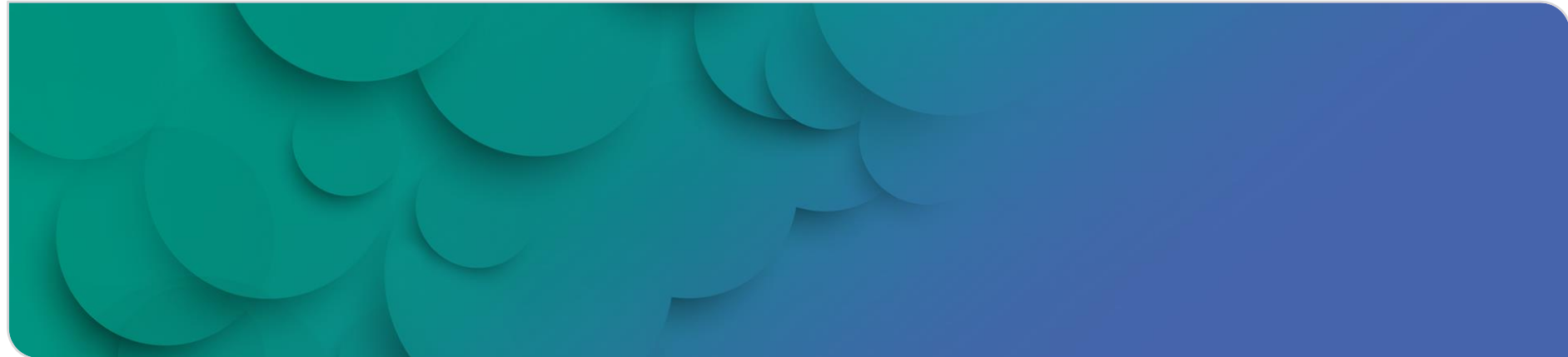


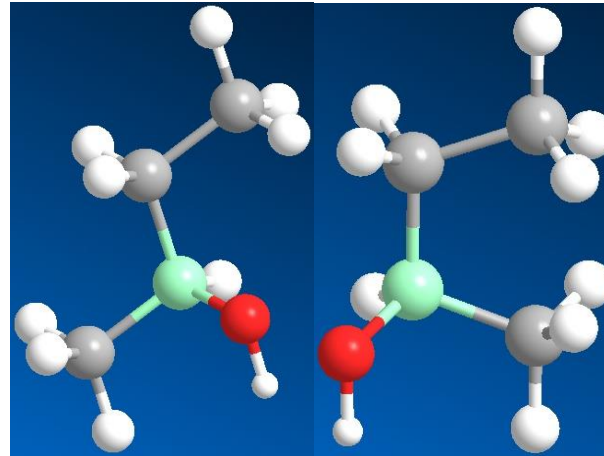
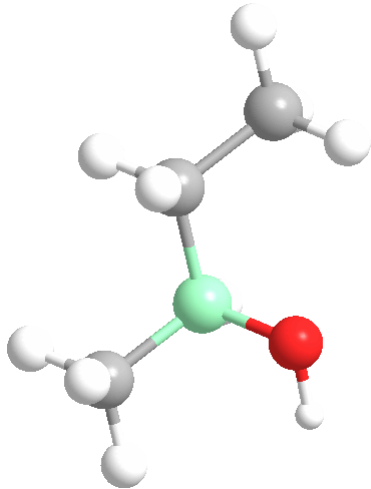
Organische Chemie I – Teil 7

Stefan Bräse

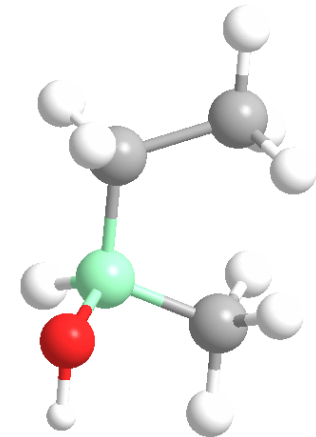
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme



S-Butanol – R-Butanol



Stereogenes Zentrum



OH: Gruppe zeigt nach vorne
C₂H₅: ragt nach oben
CH₃: jeweils nach links oder rechts
H: zeigt nach hinten

Reaktionen – Oxidation

- Alkane – auch Paraffine → para affinis: hier reaktionsträge

- Inerte Verbindungen
- Reaktionen mit
 - Sauerstoff (Verbrennung)
 - Kationen
 - Radikalen

- Vollständige Oxidation (Verbrennung):

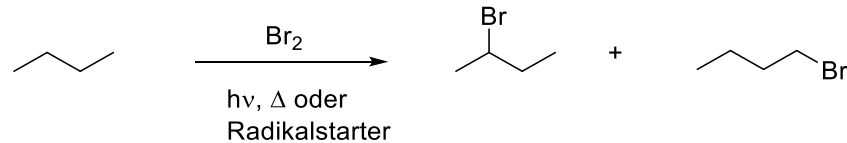


Reaktionen – Radikalische Halogenierung I

■ Radikalische Halogenierung:

■ Geeignete Bedingungen zur Radikalbildung

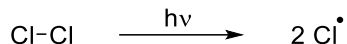
- a) Bestrahlung mit Licht
- b) Erhitzen auf über 300 °C
- c) Zugabe von Radikalstartern bei 60 – 100 °C
- d) oder alles zusammen.



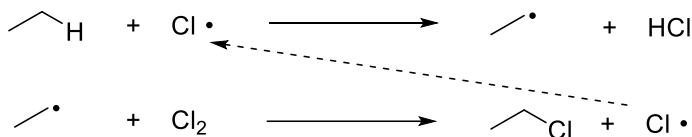
Reaktionen – Radikalische Halogenierung II

■ Radikalische Halogenierung – Radikalkettenmechanismus:

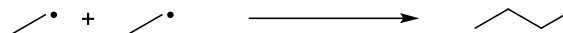
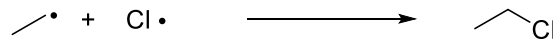
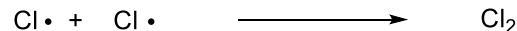
■ Startreaktion:



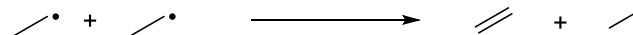
■ Radikalkette:



■ Kettenabbruch:



sowie Disproportionierungen und Wandreaktionen

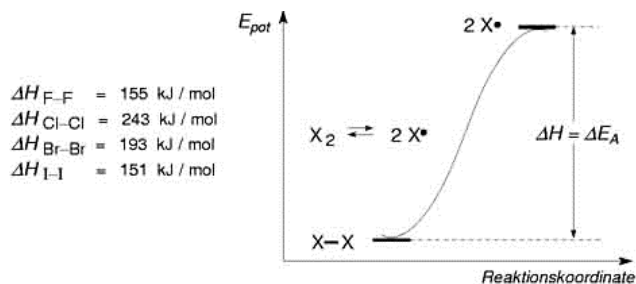


Reaktionen – Radikalische Halogenierung III

- Energie, um Halogene in Radikale zu spalten:

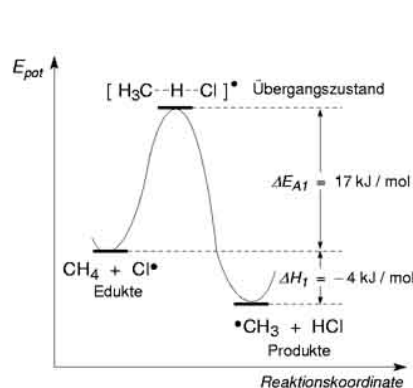
$$E = h \cdot \nu$$

→ photochemische Initiierung



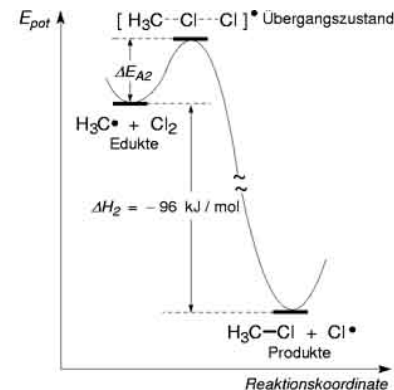
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001  Thieme

Startreaktion



(a) Kettenreaktionsschritt 1

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



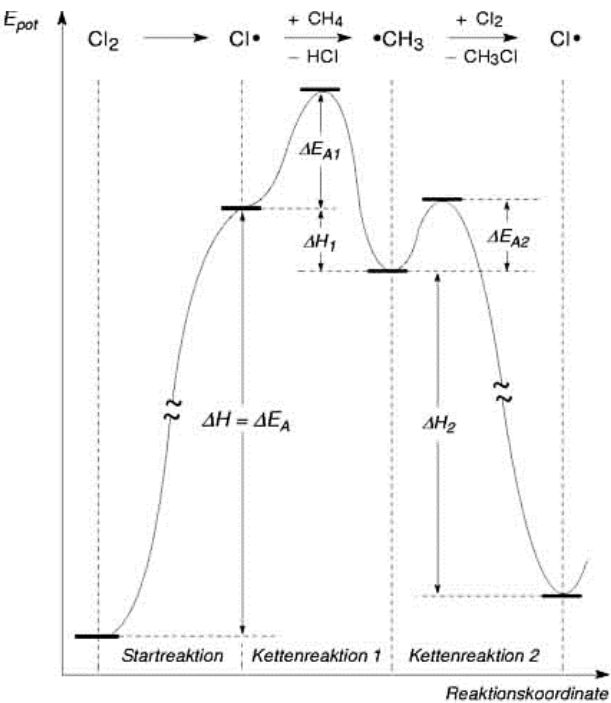
(b) Kettenreaktionsschritt 2

 Thieme

Kettenreaktion

Reaktionen – Radikalische Halogenierung IV

■ Gesamtreaktion:



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001  Thieme

Reaktionen – Radikalische Halogenierung V

■ Halogenierungen im Überblick:

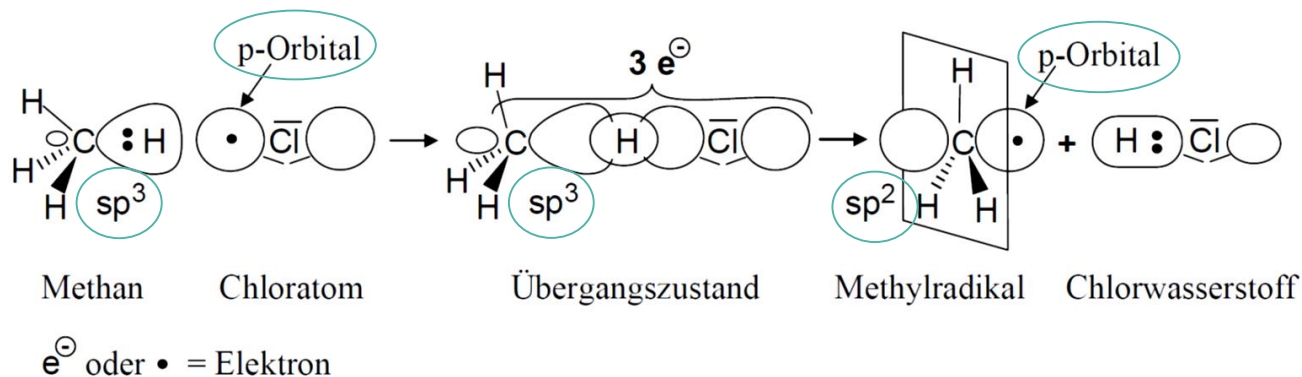
	Startreaktion	Kettenreaktionsschritt 1					Kettenreaktionsschritt 2				Reaktions- wärme von 1 + 2	Reaktions- verlauf
	$X_2 \longrightarrow 2 X^\bullet$	$X^\bullet + CH_4 \longrightarrow \bullet CH_3 + HX$					$\bullet CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3X + X^\bullet$					
	$\Delta E_A = \Delta H$	ΔH_{CH_3-H}	ΔH_{H-X}	ΔE_{A1}	ΔH_1		ΔH_{X-X}	ΔH_{CH_3-X}	ΔE_{A2}	ΔH_2	$\Delta H_{1,2}$	
Fluorierung	+ 155	+ 427	- 566	+ 4.2	- 138.3		+ 155	- 453	+ 4.2	- 297	- 436	heftig
Chlorierung	+ 243	+ 427	- 432	+ 16.8	- 4.2		+ 243	- 339	+ 4.2	- 96	- 101	stark
Bromierung	+ 193	+ 427	- 365	+ 75.4	+ 62.9		+ 193	- 281	+ 4.2	- 88	- 25	mäßig
Iodierung	+ 151	+ 427	- 297	+ 129.9	+ 129.9		+ 151	- 222	+ 4.2	- 71	+ 59	keine R.

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

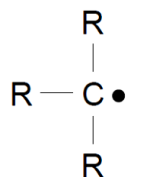
Reaktionen – Radikalische Halogenierung VI

■ Halogenierungen – Orbitalinteraktionen:

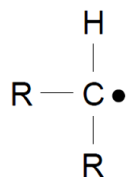


Reaktionen – Radikalische Halogenierung VII

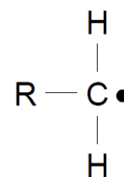
■ Radikalstabilitäten:



stabiler als



stabiler als

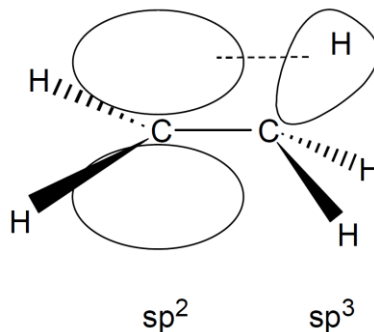


tertiäres

sekundäres

primäres Alkylradikal

■ Stabilisierung des Radikals durch Hyperkonjugation:



Reaktionen – Pyrolyse

■ Cracken:

- C–C- und C–H-Bindungen gebrochen und umgeordnet
- Katalysatoren

