

Versuch: Reaktivität von primären, sekundären und tertiären Alkylbromiden gegenüber ethanolischer Silbernitratlösung

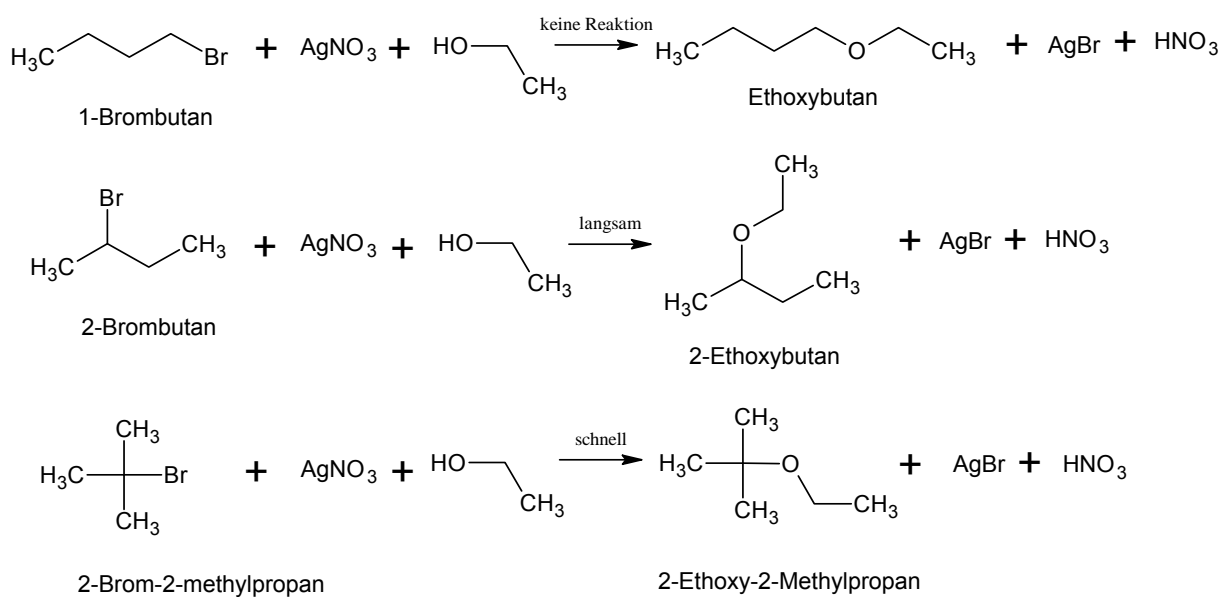
Zeitbedarf:

Vorbereitung: 2 Minuten

Durchführung: 10 Minuten (mit Wartezeit)

Nachbereitung: 2 Minuten

Reaktionsgleichungen:



Chemikalien:

Chemikalie	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schuleinsatz
Silbernitratlösung AgNO_3 (c = 0,1 mol/L)	3 mL	34-50/53	1/2-26-45-60- 61	C, N	Sek.I
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6 mL	11	7-16	F	Sek.I
1-Brombutan	2 Tropfen	11	7-16	F	Sek.I
2-Brombutan	„	11-36/37/38	16-26-33	F, Xi	Sek.I
2-Brom-2- methylpropan	„	11	16-33	F	Sek.I

Geräte:

Reagenzglasständer

3 Reagenzgläser

Messpipette

Pasteurpipetten

Uhr

Durchführung:

In ein Reagenzglas gibt man zu 2 mL Ethanol 1 mL Silbernitratlösung und jeweils 2 Tropfen des Halogenalkans. Nach Schütteln wartet man bis zum Auftreten einer Trübung.

Beobachtung:

Beim Reagenzglas mit dem tertiären Halogenalkan ist sofort eine hellgelbe Trübung erkennbar, beim sekundären Halogenalkan eine trüb-weißliche nach kurzer Zeit und im Falle des primären Halogenalkans kaum eine Trübung.



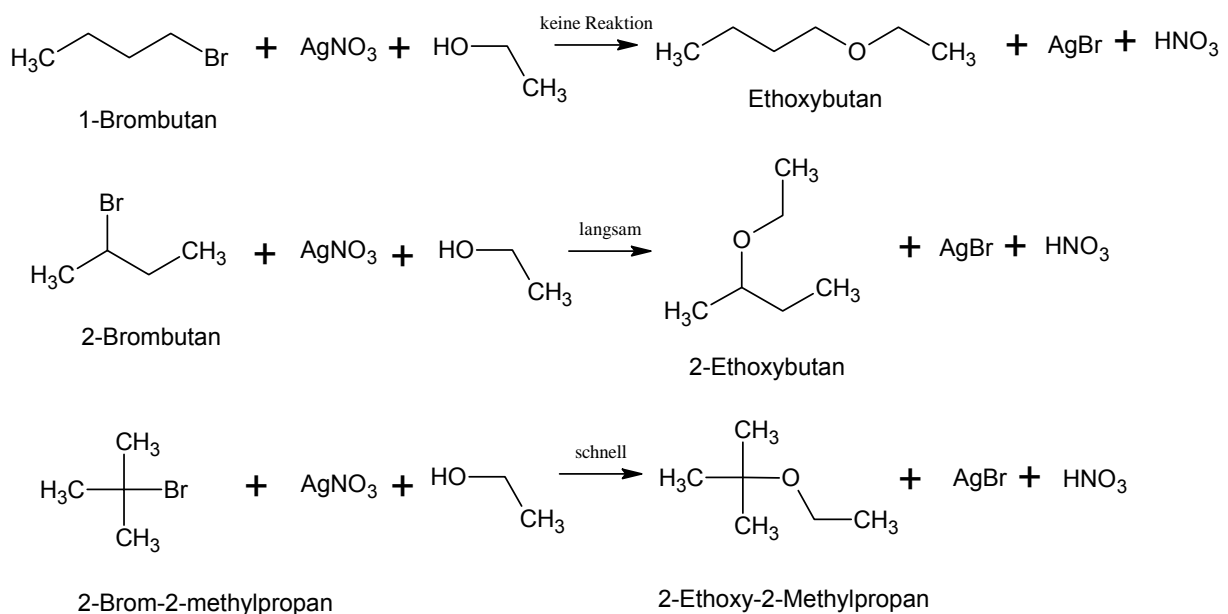
Von links: 1-Brombutan, 2-Brombutan, 2-Brom-2-methylpropan

Entsorgung:

Die Lösungen werden in die anorganischen Schwermetallabfälle gegeben.

Fachliche Analyse:

Die Trübungen weisen auf die Entstehung von Silberbromid nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hin:



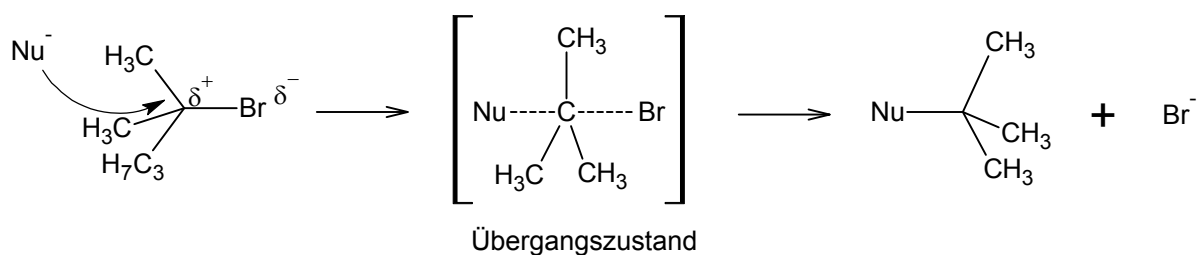
Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus für diesen Versuch ist die nucleophile Substitution. Dabei wird das Halogenid durch eine Alkohol substituiert, der mit einem Elektronenpaar seines Hydroxysauerstoffs nucleophil am durch das Halogenid positiv polarisierten Kohlenstoffatom (elektrophiles Teilchen) angreift. Jedoch muss man hier unterscheiden zwischen der bimolekularen S_N2 -Reaktion und der unimolekularen S_N1 -Reaktion. Da hier das Lösungsmittel (Solvens) das Nucleophil darstellt, spricht man von Solvolyse, bzw. in diesem Falle von Ethanolyse.

Die bimolekulare S_N2 -Reaktion

Diese Reaktion verläuft konzertiert, das heißt, dass die Bindungsbildung zum Nucleophil gleichzeitig zum Bindungsbruch mit dem Halogenid stattfindet („bimolekular“). Diese Reaktion folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, ist also im langsamsten Schritt der Reaktion, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, von zwei Konzentrationen abhängig:

$$\text{Geschwindigkeit} = k [\text{Halogenalkan}] [\text{OH}^-] \text{ mol / Ls}$$

Verdoppelt man also die Konzentration an Nucleophil oder an Halogenalkan, so ist eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Durch die konzertierte Reaktion bildet sich dabei ein kurzlebiger Übergangszustand mit schwachen Bindungen zum Nucleophil und auch noch zur Abgangsgruppe. Dieser Mechanismus läuft bevorzugt bei primären Halogenalkanen ab, da die Energie eines durch Abspaltung der Abgangsgruppe entstehenden primären Carbeniumions viel zu hoch wäre. Durch die konzertierte Reaktion verläuft dieser Mechanismus stereospezifisch.



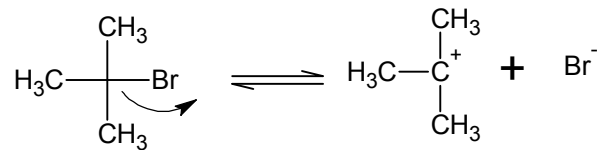
Die unimolekulare S_N1 -Reaktion

Kinetische Untersuchungen ergaben eine Geschwindigkeits-Abhängigkeit nur von der Konzentration des Halogenalkan und nicht noch zusätzlich von der des Solvens. Es liegt ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung vor:

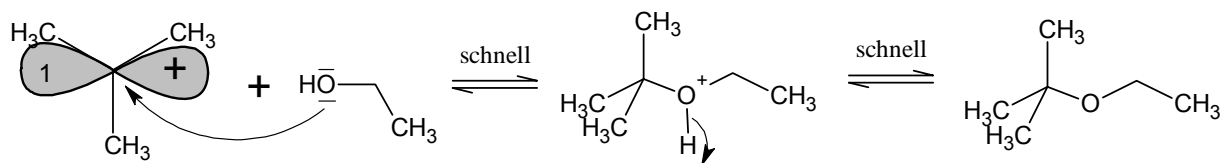
$$\text{Geschwindigkeit} = k [\text{Halogenalkan}] \text{ mol / Ls}$$

Hier erfolgt die Bindungsbildung zum Nucleophil nach der Abspaltung der Abgangsgruppe, es liegt also ein zweistufiger, „unimolekularer“ Mechanismus vor. Somit ist dieser Mechanismus nicht stereospezifisch.

Durch heterolytische Bindungspaltung dissoziiert das Halogenalkan, hier am Beispiel des 2-Brom-2-Methylpropan, in ein tertiäres Carbeniumion und in ein Bromidion:



Diese Dissoziation ist der langsamste, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Dieses Carbeniumion ist nun ein starkes Elektrophil und wird im nächsten Schritt nucleophil vom Ethanol angegriffen:



Das abgespaltene Proton bildet mit dem NO_3^- -Ion Salpetersäure, das Bromidion fällt mit dem Silberion als Silberbromid aus. Die unterschiedlich starken Trübungen lassen einen Rückschluss auf die unterschiedlichen Reaktivitäten der eingesetzten Halogenalkane schließen. Da Ethanol ein eher schwaches Nucleophil ist, findet die Solvolyse beim primären Halogenalkan kaum statt, da hier aufgrund der hohen Energie kein stark elektrophiles Carbeniumion gebildet werden kann. Im Vergleich zwischen sekundärem und tertiären Halogenalkan fällt die starke und schnell auftretende Trübung des im Falle des 2-Brom-2-Methylpropan auf. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Substitution bevorzugt am tertiären Carbeniumion stattfindet. Begründen lässt sich dieses Phänomen mit Hilfe der Hyperkonjugation. Dabei wird Elektronendichte aus benachbarten Bindungen (C-C oder C-H) in das leere p-Orbital des kationischen C-Atoms gegeben. Das tertiäre Carbeniumion ist also stabiler, da es mehr benachbarte Alkylgruppen gibt, die Elektronendichte liefern können.

Vergleich der Reaktionsbedingungen

- $\text{S}_{\text{N}}2$:
- starkes Nucleophil (OH^-)
 - Polar aprotisches Lösungsmittel (Aceton)

- Mäßig gute Abgangsgruppe (H₂O)

➔ Reaktivität: Methyl > primär > sekundär > tertiär (da der Übergangszustand zunehmend sterisch gehindert wird!)

- S_N1:
- sehr gute Abgangsgruppe (Br⁻)
 - Polar protisches Lösungsmittel (Ethanol)
 - Schwaches Nucleophil (Ethanol)

➔ Reaktivität: Methyl < primär < sekundär < tertiär (da die gebildeten Carbeniumionen durch zunehmende Hyperkonjugation besser stabilisiert werden können!)

Wie reagieren sekundäre Halogenalkane?

Sekundäre Halogenalkane können nach beiden Mechanismen reagieren, je nach Reaktionsbedingungen, aber meist relativ langsam.

Didaktisch-methodische Analyse:

Einordnung:

Je nach Zuordnung dieser Reaktion zu einem Thema werden die Halogenalkane meist in der Jahrgangsstufe 10 als Einführung in die Organische Chemie behandelt, während die Alkohole und die nucleophile Substitution für Jahrgangsstufe 10 oder 11 als Einführung in die funktionellen Gruppen organischer Moleküle vorgeschrieben sind.

Als Vorwissen benötigen die Schüler die Kenntnis, dass ein C-Atom sowohl durch das Halogen als auch durch die Hydroxygruppe positiv polarisiert und deswegen ein reaktives Zentrum ist. Der Versuch steht als weiterführender und wichtiger Versuch innerhalb einer Unterrichtsreihe zu beiden Themen und kann auch als Abschluss und Übergang zu den Ethern verwendet werden. Die klassischere Version dabei ist wohl eher die Reaktion eines

Halogenalkans mit einem Hydroxid zur Alkoholbildung. Jedoch können beide Versuche gut verwendet werden, da sie die beiden Mechanismen der nucleophilen Substitution repräsentieren. Aufgrund dieser Tatsache wäre dieser Versuch mit seinem fachlichen Hintergrund auch gut als Anwendungsaufgabe in einer Klausur geeignet. Allerdings wäre der genaue Ablauf des Mechanismus und vor allem die Unterscheidung zwischen beiden wohl eher Stoff für den Leistungskurs.

Aufwand:

Der Versuch ist der optimale Schulversuch, da alle Chemikalien schon für Schüler der Sekundarstufe I zugelassen sind, er nicht aufwendig ist und schnell geht. Die entstehende Wartezeit kann gut überbrückt werden, indem man schon erste begründete Vermutungen über den Reaktionsablauf formuliert oder ähnliches.

Durchführung:

Nach kurzer Wartezeit sind die Effekte deutlich erkennbar und lassen eindeutige Schlüsse auf die Reaktivität der Substrate zu. Da der Versuch unkompliziert ist und schnell geht, sollte er in dieser oder etwas abgewandelter Form (Reaktion mit Natriumhydroxid) im Chemieunterricht nicht fehlen.

Literaturangaben:

Chemie Heute Sek. II, 7. Auflage, Schroedel Verlag, Hannover, 2004

Vollhardt, K.P.C., Schore, N.E., *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Weinheim, 2005

Eigene Schulmaterialien

Hessischer Lehrplan Chemie für den gymnasialen Bildungsgang, Klasse 7G bis 12G

Soester Liste