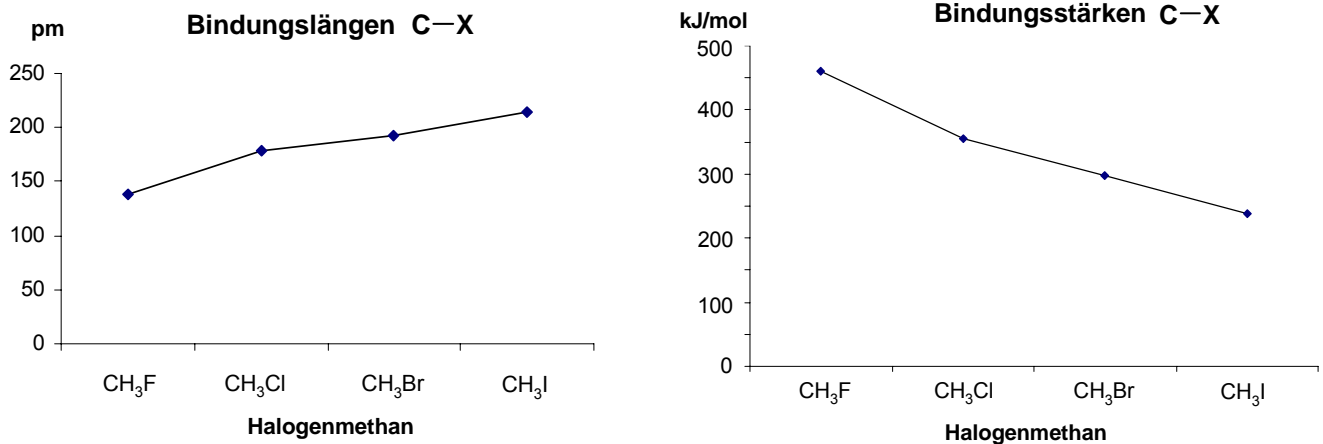


Vorlesung 11. Halogenalkane

C-Halogen-Bindungsstärke nimmt mit zunehmender Größe des Halogens ab
 C-Halogen-Bindungslänge nimmt in derselben Richtung zu (*Vollhardt, 3. Aufl., S. 206, Tab. 6-1, 4. Aufl., S. 240, Tab. 6-1*)

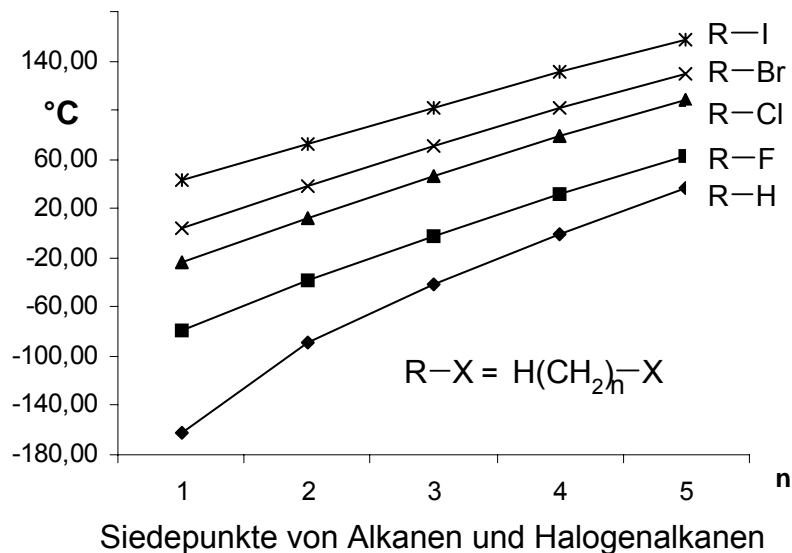
Bindungslängen und Bindungsstärken in Halogenmethanen CH_3X



C-Halogen-Bindung ist polar

Siedepunkte der Halogenalkane höher als die der entsprechenden Alkane (Dipol-Dipol-Wechselwirkung)

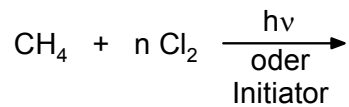
Siedepunkte steigen mit der Größe des Halogenatoms (Polarisierbarkeit, London-Kräfte, *Vollhardt, 3. Aufl., S. 207, Tab. 6-2, 4. Aufl., S. 240, Tab. 6-2*)



Übung B11-1. Die folgenden Aussagen beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt auf Zimmertemperatur und Normaldruck. Welche der folgenden Aussagen sind richtig?

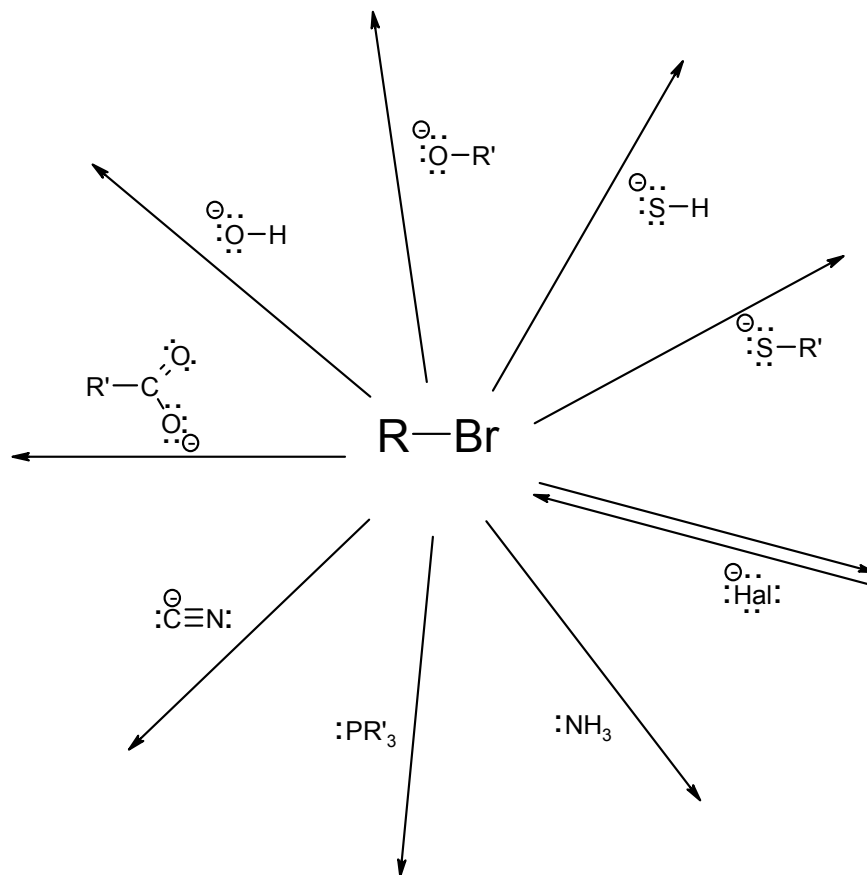
- A Iodmethan ist das einzige flüssige Halogenmethan
- B 1-Chlorbutan ist ein Gas
- C 1-Brombutan ist flüssig
- D n-Alkane mit $n \leq 4$ sind Gase
- E Methan lässt sich in flüssigem Stickstoff (-196 °C) kondensieren

Einzelne Alkylhalogenide

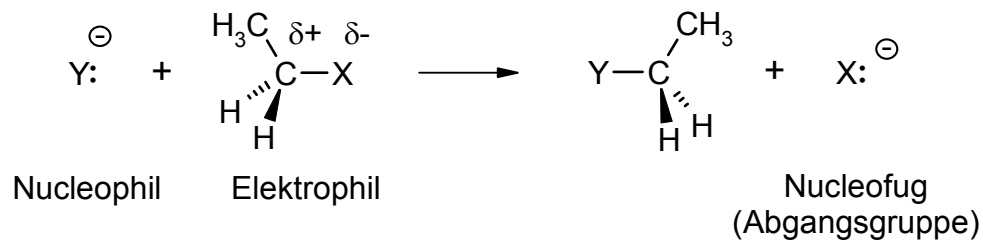


- CH₃Cl:** Chlormethan (Methylchlorid), Sdp. –24°C.
Wichtigste natürliche Chlorverbindung. Wird von Meeresalgen produziert und bei Brandrodungen freigesetzt. 5 Mio Jahrestonnen. Gelangt in Stratosphäre und schädigt die Ozonschicht.
- CH₂Cl₂:** Dichlormethan (Methylenchlorid), Sdp. 40 °C.
Wichtiges Lösungsmittel.
- CHCl₃:** Trichlormethan (Chloroform), Sdp. 62 °C.
Früher als Narkotikum verwendet, heute als Lösungsmittel, insbesondere deuteriertes Chloroform (CDCl₃) als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie.
- CCl₄:** Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Sdp. 77 °C.
Unentflammables Extraktions- und Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze. Einsatz wird immer stärker reduziert wegen hoher akuter und chronischer Toxizität.
- CH₃Br:** Brommethan (Methylbromid), Sdp. 4°C.
Insektenbekämpfung, vgl. *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 236, 4. Aufl., S. 271.
- CH₃CH₂Cl:** Chlorethan (Ethylchlorid), Sdp. 12°C.
Lokalanästhetikum

Formulierung der Reaktion von R-Br mit verschiedenen Nucleophilen zur Herstellung verschiedener funktioneller Gruppen: Alkohole, Ether, Thiole, Thioether, andere Alkylhalogenide, Amine, Phosphonium-Salze, Nitrile, Carbonsäureester



Allgemeines Schema einer bimolekularen nucleophilen Substitution an Alkyl-derivaten.



Abgangsgruppen-Eigenschaften: Je schwächer basisch X^- ist, d.h. je stärker die konjugierte Säure HX ist, umso leichter lässt sich X^- ersetzen, so dass sich die folgende Reaktivitätsreihe ergibt.



Versuch: Unterschiedliche Reaktivität von 1-Chlorbutan, 1-Brombutan und 1-Iodbutan.

Da HO^- , RO^- , HS^- , R_2N^- , H^- starke Basen sind, eignen sie sich nicht als Abgangsgruppen bei nucleophilen Substitutionen.

Nucleophilie von Y^- ist ein kinetischer Parameter.

Es gibt keine allgemein gültige Nucleophilie-Reihe, sie ist abhängig vom Bezugselektrophil und Lösungsmittel. Trotzdem gibt es einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten:

Negative Ladung erhöht Basizität und Nucleophilie



Basizität und Nucleophilie nehmen im Periodensystem von links nach rechts ab

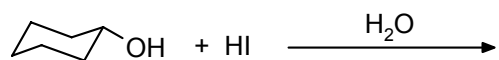
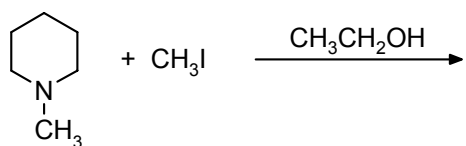
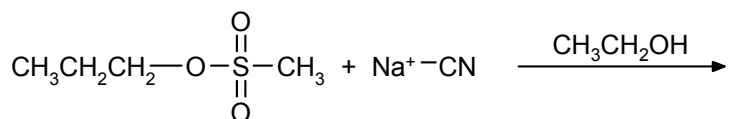
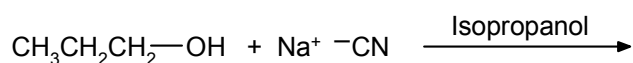
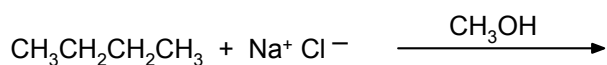
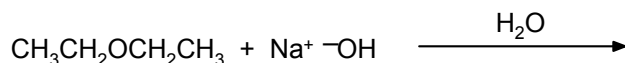
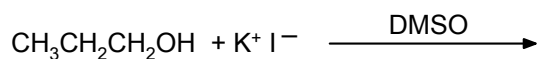


In wässriger oder alkoholischer Lösung nimmt die Nucleophilie im Periodensystem von oben nach unten zu (Polarisierbarkeit, Solvatation)

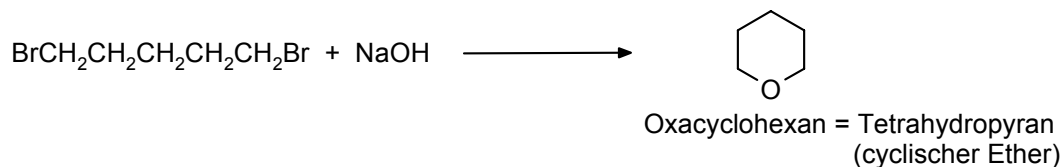


Übung A11-1. Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen bzw. streichen Sie die Reaktionspfeile durch, wenn unter den angegebenen Bedingungen keine Reaktion eintritt. Über dem Pfeil ist jeweils das Lösungsmittel angegeben, in dem die Reaktion durchgeführt wird.

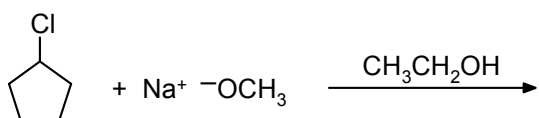
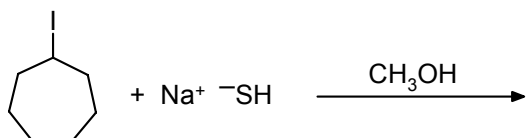
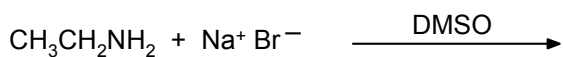
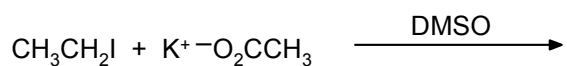
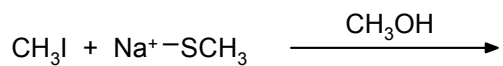
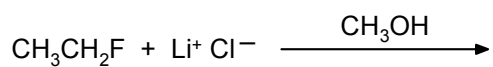
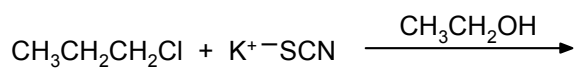
DMSO = Dimethylsulfoxid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$, ist ein dipolares Lösungsmittel ohne acide Wasserstoffatome, das viele ionische Verbindungen gut löst.



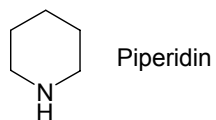
Übung A11-2. Erklären Sie die folgende Reaktion!



Übungen B11-2. Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen bzw. streichen Sie die Reaktionspfeile durch, wenn unter den angegebenen Bedingungen keine Reaktion eintritt.



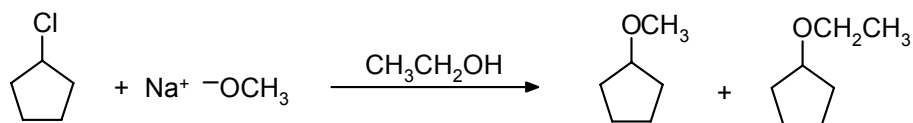
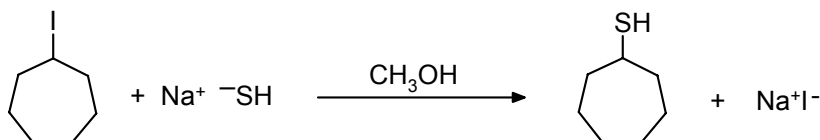
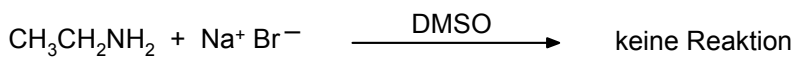
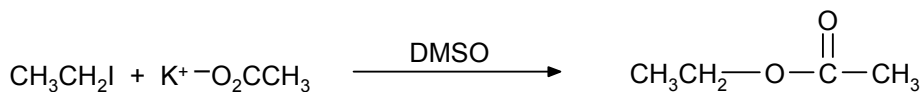
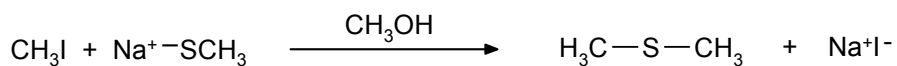
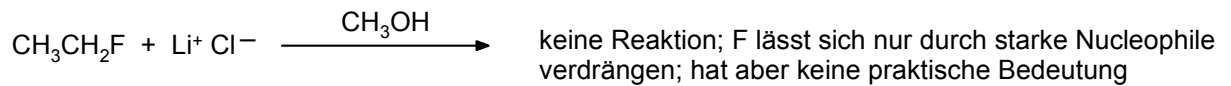
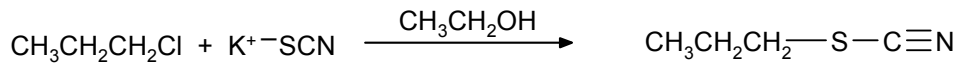
Übung B11-3. Schlagen Sie eine entsprechende Synthese von Piperidin (= Azacyclohexan) aus 1,5-Dibrompentan vor!



Lösung zu Übungen B11-1.

A, C, D und E sind richtig.

Lösung zu Übungen B11-2.



(rasche Protonenübertragung zwischen OCH_3^- und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Lösung zu Übung B11-3.

