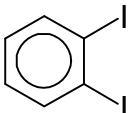
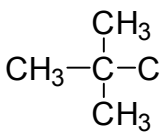
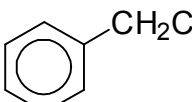


1.5. Halogenkohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere H-Atome durch Halogenatome substituiert sind, bezeichnet man als Halogenkohlenwasserstoffe.

Nomenklatur

Die Halogensubstituenten werden als Präfixe vor den Stammnamen gesetzt. Viele Halogenkohlenwasserstoffe tragen zudem Trivialnamen. Auch die radikofunktionelle Nomenklatur ist in gewissen Fällen üblich. Dabei werden die Bezeichnungen aus dem Namen des KW-Restes und der Endung des Halogens gebildet.

CH_3Cl	Chlormethan	Methylchlorid
CH_2Cl_2	Dichlormethan	Methylenchlorid
CHCl_3	Trichlormethan	Chloroform
CCl_4	Tertrachlormethan	Tetrachlorkohlenst.
$\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	1,2-Dichlorethan	Ethenylchlorid
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Chlorethen	Vinylchlorid
$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{Br}$	3-Brompropen	Allylbromid
	1,1-Diodobenzen	
	2-Chlor-2-methylpropan	tert. Butylchlorid
	Chlormethylbenzen	Benzylchlorid

Eigenschaften

Die Halogen-KW sind schwach polare, lipophile Flüssigkeiten. Chlormethan, Brommethan und Chlorethan sind gasig.

Der Siedepunkt der Halogen-KW steigt mit zunehmender Molarer Masse. Die Flüssigkeiten haben relativ hohe Dichten.

Die Verbindungen sind wasserunlöslich, lösen sich aber in den meisten organischen Lösemitteln und sind selbst gute Lösemittel für organische Substanzen.

Je mehr Halogenatome ein Molekül aufweist, desto schwerer entflammbar ist der Stoff.

Ist Chloroform während längerer Zeit feuchter Luft und Sonnenlicht ausgesetzt, so bildet sich das äusserst giftige Phosgen. Handelsübliches Chloroform ist mit wenig Ethanol stabilisiert.

Der Einsatz von halogenierten KW ist so weit als möglich einzuschränken:

- Sie sind biologisch schwer abbaubar.
- Ihre Dämpfe stören unter Einwirkung ultravioletter Strahlung das Ozongleichgewicht in den höheren Schichten der Atmosphäre (FCKW).
- Die Entsorgung von nicht mehr verwendbaren Halogen-KW ist noch nicht zufriedenstellend gelöst (Verbrennung verursacht sauren Regen, Dioxinbildung etc.).
- Einige Halogen-KW sind cancerogen und mutagen (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff).
- Aromatische Halogen-KW sind fettlöslich und reichern sich über die Nahrungskette zu gefährlichen Konzentrationen an (DDT, Dioxine, PCB).

Verwendung

Lösemittel:	Dichlormethan, Trichlormethan Dichlorethan, Chlorbenzen
Kühlmittel/Treibgase:	polychlorierte Biphenyle (PCB), Freone (CCl_2F_2), Frigene ($\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$)
Löschmittel:	Bromchlordifluormethan
Insektizide/Herbizide:	Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Dichlorphenoxyessigsäure

Desinfektionsmittel:	Hexachlorophen
Kunststoffe:	Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethan
Alkylierungsreagenzien:	Iodmethan, Bromethan

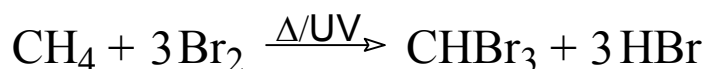
Herstellung

Halogenkohlenwasserstoffe kommen in der Natur nicht vor. Sie sind synthetisch leicht zugänglich durch Halogenierung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder von Alkoholen.

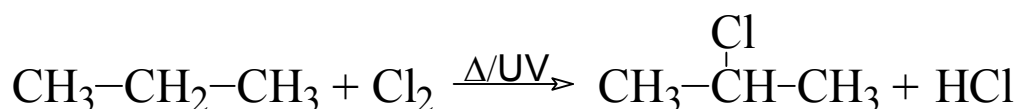
Halogenierung von gesättigten KW

Diese ist nur bei Methan und alkylierten Aromaten wirtschaftlich. Bei höheren Alkanen entstehen schwer trennbare Gemische von Stellungsisomeren und verschieden stark halogenierten KW. Die Substituierbarkeit der H-Atome nimmt von den primären zu den tertiären C-Atomen allerdings deutlich zu.

Beispiel: Herstellung von Tribrommethan

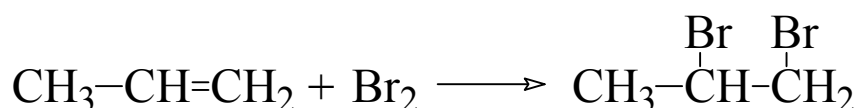


Beispiel: Einfache Chlorierung von Propan



Addition von Halogenen an Alkene

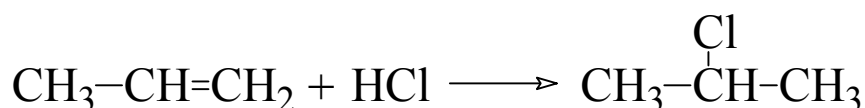
Beispiel: Addition von Brom an Propen



Addition von Halogenwasserstoff an Alkene

Die Addition erfolgt gemäss der Regel nach Markownikow.

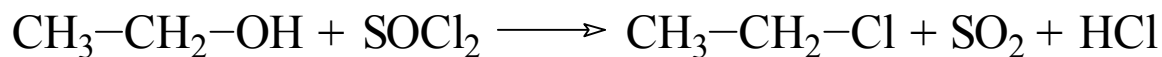
Beispiel: Addition von Chlorwasserstoff an Propen



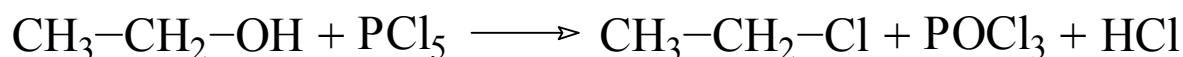
Substitution der Hydroxygruppe aus Alkoholen

Geeignet sind Chlorierungsmittel wie Thionylchlorid SOCl_2 und Phosphorpentachlorid PCl_5 .

Beispiel: Herstellung von Chlorethan aus Ethanol mit Thionylchlorid

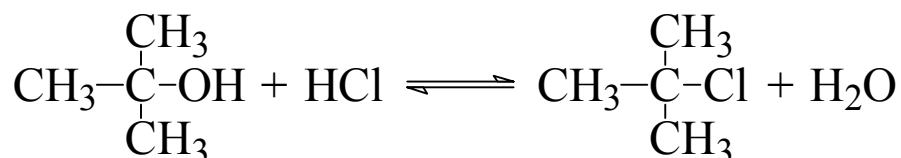


Beispiel: Chlorierung von Ethanol mit Phosphorpentachlorid



Tertiäre Alkohole reagieren bereits mit Halogenwasserstoff in einer Gleichgewichtsreaktion.

Beispiel: Reaktion von 2-Methyl-2-propanol mit Chlorwasserstoff



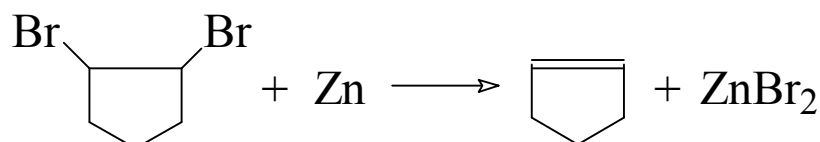
Reaktionen

Die Halogenalkane sind reaktionsfähig, wobei die Reaktivität von den Iod- zu den Chloralkanen abnimmt. Die wichtigsten Umsetzungen sind Eliminations- und Substitutionsreaktionen sowie Organometallreaktionen.

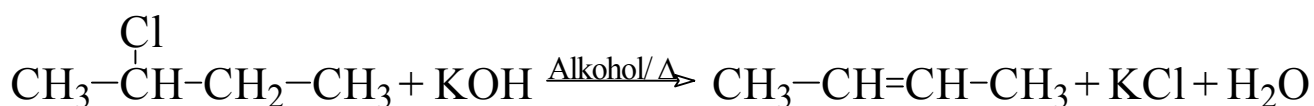
Eliminationsreaktionen

Durch Elimination von Halogen oder Halogenwasserstoff entstehen Alkene. Es bilden sich die am stärksten substituierten Alkene, also in der Regel nicht die 1-Alkene.

Beispiel: Elimination von Brom aus 1,2-Dibromcyclopentan



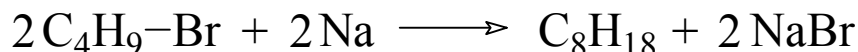
Beispiel: Elimination von Chlorwasserstoff aus 2-Chlorbutan



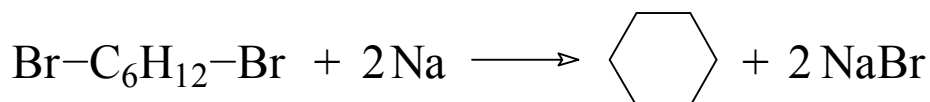
Wurtz-Reaktion

Bringt man Halogenalkane mit metallischem Natrium in Ether zur Reaktion, verbindet sich das Natrium mit dem Halogen zum Halogenid und die Alkylradikale vereinigen sich zu einem Alkan. Auf diese Weise können auch Halogenbenzene untereinander oder mit Halogenalkanen verbunden werden (Wurtz-Fittig-Reaktion).

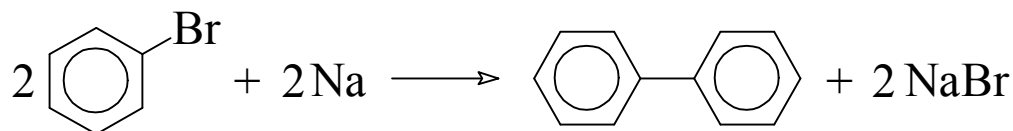
Beispiel: Synthese von Octan aus Brombutan



Beispiel: Herstellung von Cyclohexan aus 1,6-Dibromhexan



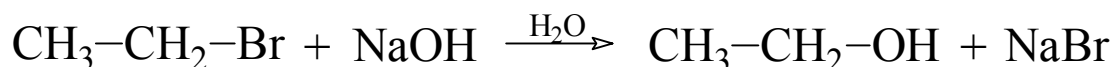
Beispiel: Wurtz-Fittig-Reaktion mit Brombenzen



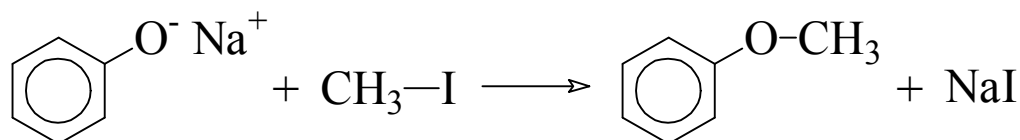
Substitutionsreaktionen

Halogenkohlenwasserstoffe sind vielverwendete Zwischenstufen für Alkohole, Ether, Amine und Nitrile.

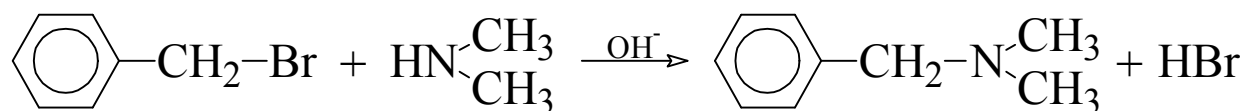
Beispiel: Herstellung von Ethanol durch Hydrolyse von Bromethan



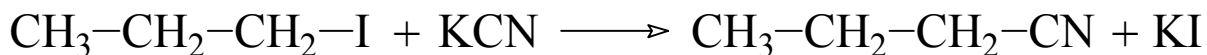
Beispiel: Herstellung von Methylphenylether durch O-Alkylierung von Natriumphenolat



Beispiel: Herstellung von Dimethylbenzylamin durch N-Alkylierung von Dimethylamin



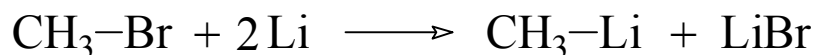
Beispiel: Herstellung von Butannitril aus Iodpropan



Metallorganische Verbindungen

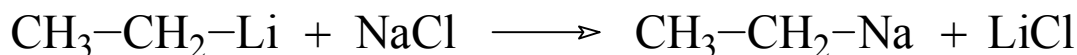
Halogen-KW reagieren in trockenen, inerten organischen Lösemitteln mit nicht allzu reaktiven Metallen zu metallorganischen Verbindungen. Darunter versteht man Substanzen, in denen mehr oder minder stark polare kovalente Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Metallatomen auftreten. Ihre Reaktionsfähigkeit wächst mit zunehmendem Ionencharakter der Bindung. Sie sind z.T. selbstentzündlich.

Beispiel: Herstellung von Methyllithium



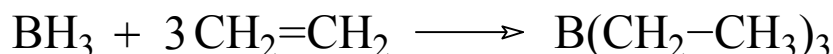
Reaktionsfähige Metalle reagieren sehr heftig mit Halogenalkanen. Ihre metallorganischen Verbindungen werden durch Austauschreaktionen gewonnen.

Beispiel: Herstellung von Ethylnatrium aus Ethyllithium



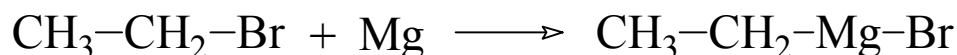
Die Addition von Hydriden an Alkene und Alkine führt in gewissen Fällen ebenfalls zu metallorganischen Verbindungen.

Beispiel: Addition von Borhydrid an Ethen



Eine besondere und wichtige Gruppe von metallorganischen Verbindungen sind die **Grignard-Verbindungen**. Sie bilden sich aus Halogenalkanen und metallischem Magnesium in Ether oder Tetrahydrofuran.

Beispiel: Umsetzung von Bromethan mit Magnesium zu Ethylmagnesiumbromid



Grignard-Reagenzien sind äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlendioxid. Es sind wichtige Reagenzien zur Herstellung von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren. Ihre Reaktionen werden in den entsprechenden Kapiteln ausführlich behandelt.