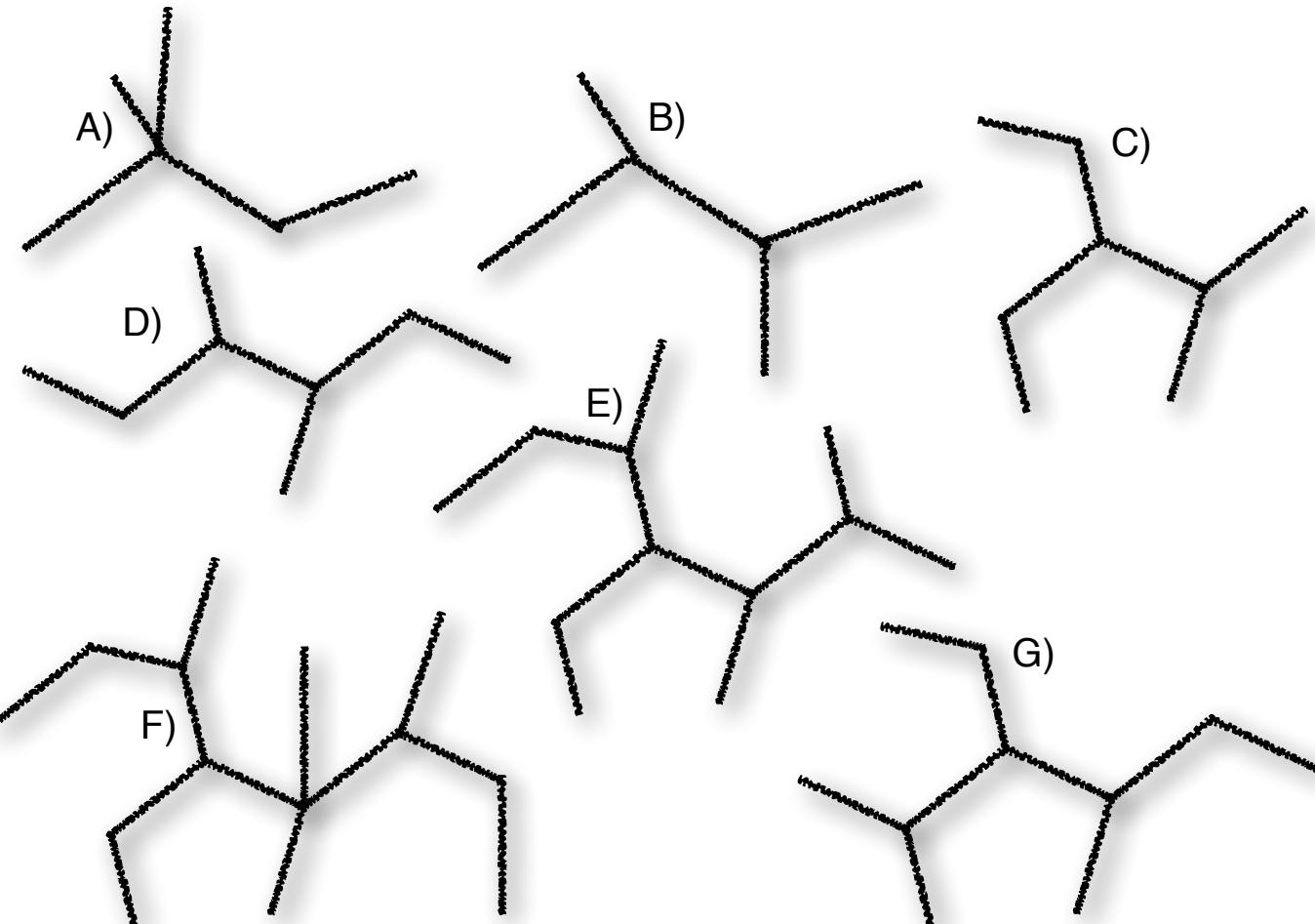


# Alkane

## Lösung der Aufgaben

# Aufgabe 2.1\*



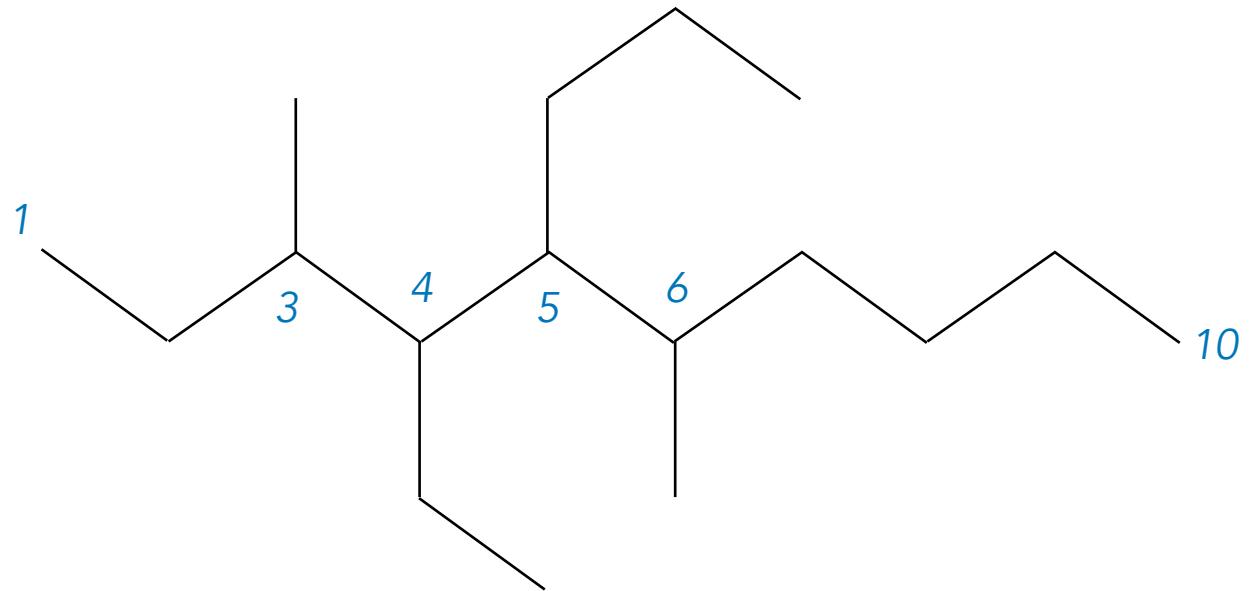
A)	2,2-Dimethyl-butан
B)	2,3-Dimethyl-butан
C)	3-Ethyl-2-methyl-pentan
D)	3,4-Dimethyl-hexan
E)	4-Ethyl-2,3,5-trimethyl-heptan
F)	5-Ethyl-2,3,3,4-Tetramethyl-octan <b>4-Ethyl-3,5,5,6-Tetramethyl-octan</b>
G)	3-Ethyl-2,4-dimethyl-hexan

Bei F) ist der zweite Name vorzuziehen, weil hier der erste Substituent die kleinere Ziffer hat.  
Allerdings ist beim ersten Namen die Summe der Ziffern kleiner.

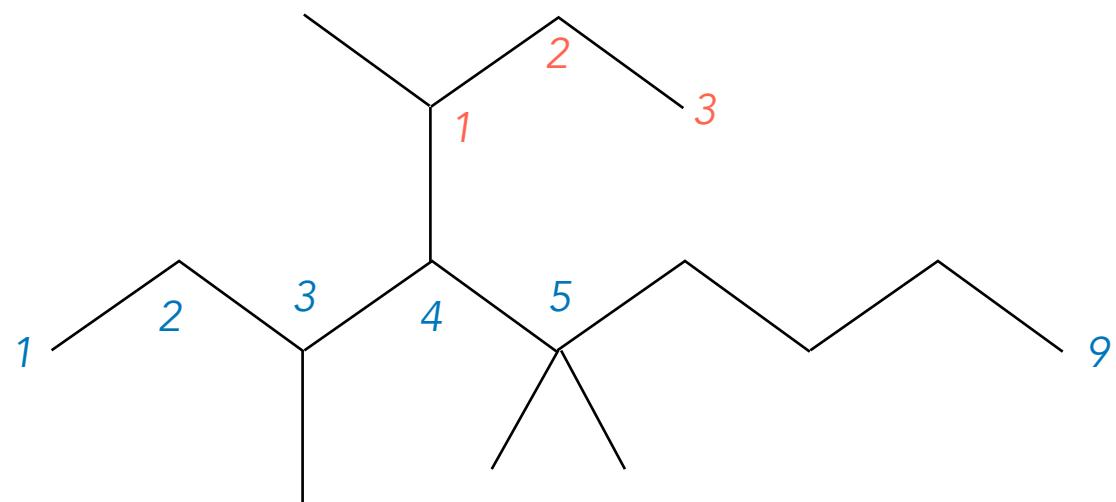
Da müsste ich auch erst mal selbst recherchieren, welche Regel hier anzuwenden ist - möglichst kleine Ziffernsumme oder möglichst kleine Ziffer für ersten Substituenten. Intuitiv würde ich den ersten Namen vorziehen, aber in einem der Fachbücher habe ich die Regel mit der kleinsten Ziffer für den ersten Substituenten gefunden.

Da könnten Sie doch schön mal Ihrem Chemie-Professor auf den Zahn fühlen, ob er die Antwort weiß. Ob Sie sich damit allerdings beliebt machen, ist eine andere Frage. Wahrscheinlich wird der ähnlich ausweichend antworten wie ich hier.

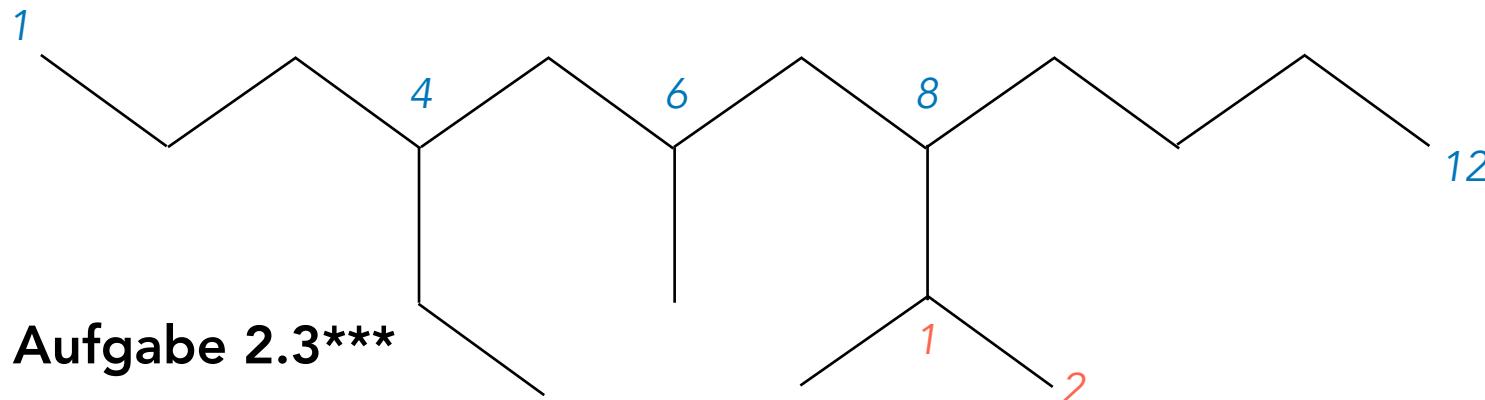
## Aufgabe 2.2\*\*



5-Butyl-4-ethyl-3,6-dimethyl-decan

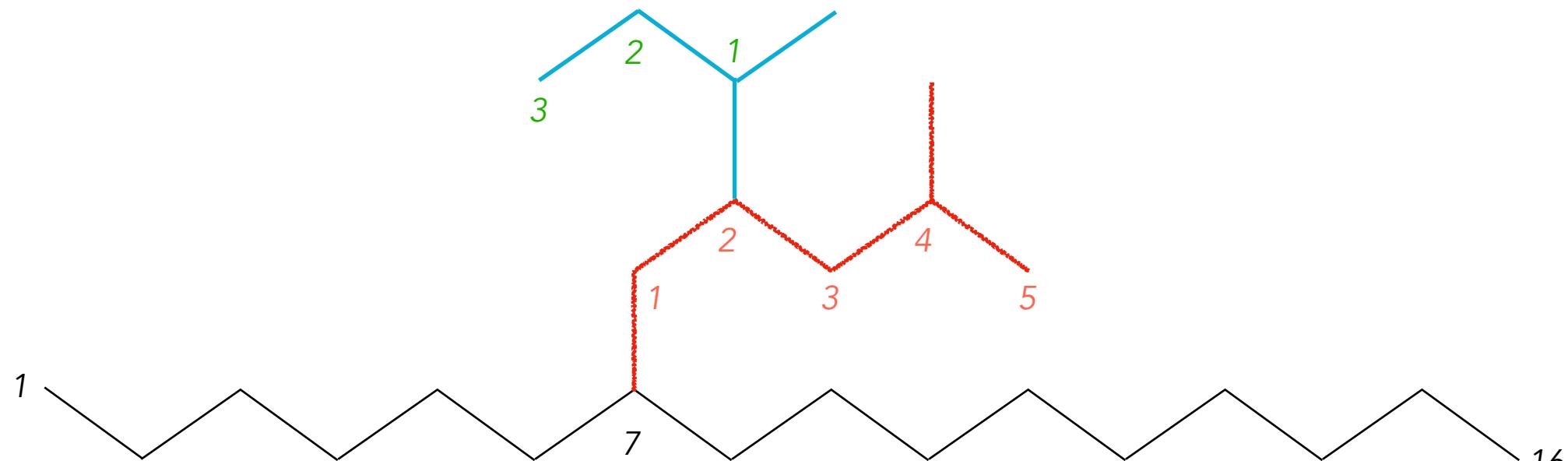


3,5,6-Trimethyl-4-(1-Methyl-propyl)-nonan



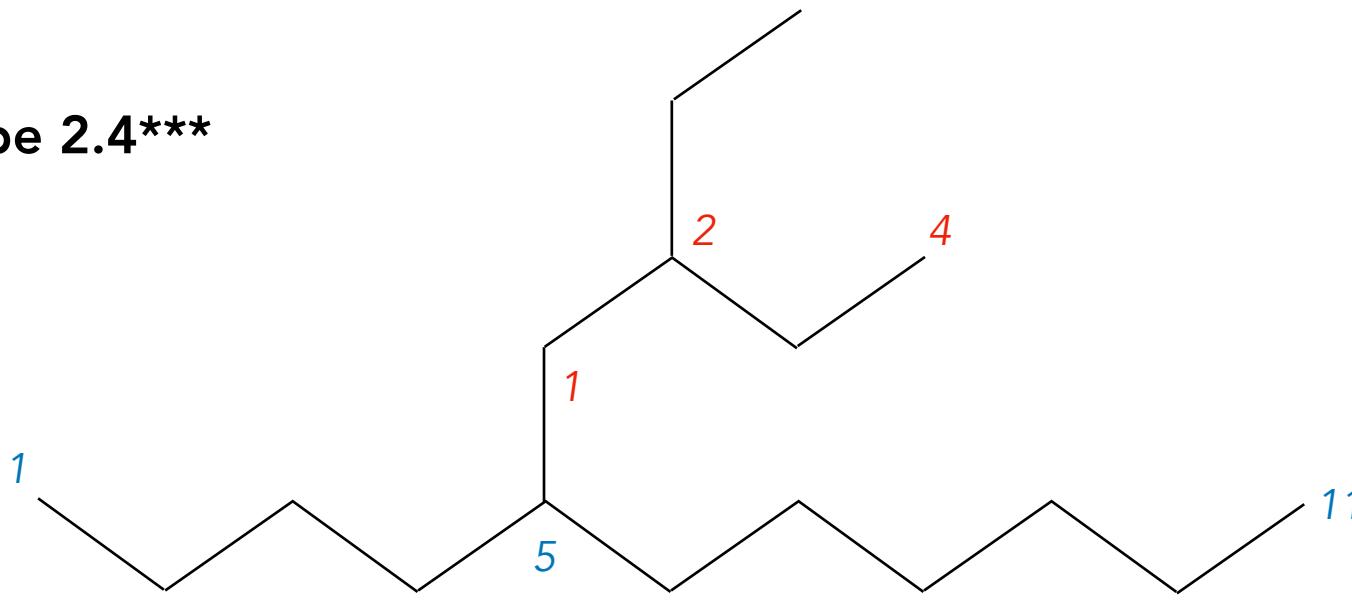
### Aufgabe 2.3\*\*\*

4-Ethyl-6-methyl-8-(1-methyl-ethyl)-dodecan oder eventuell  
4-Ethyl-8-(1-methyl-ethyl)-6-methyl-dodecan

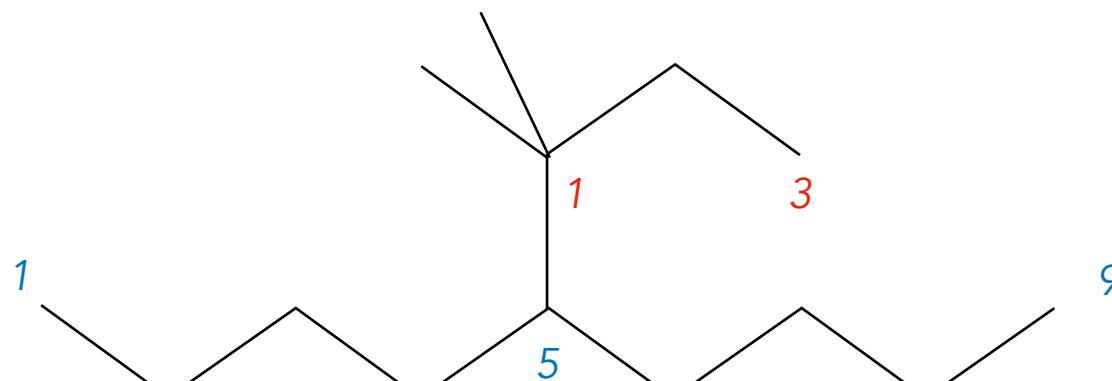


(2-(1-methyl-propyl)-4-methyl-pentyl)-hexadecan

## Aufgabe 2.4\*\*\*



5-(2-Ethyl-butyl)-undecan



5-(1,1-Dimethyl-propyl)-nonan

## Aufgabe 3.1\*\*

Propan	-42
2,2-Dimethyl-propan	9,5
2-Methyl-butan	28
n-Pantan	36
3,3-Dimethyl-pantan	86
n-Heptan	98

## Aufgabe 3.2\*\*\*, Teil a)

*n*-Heptan

98 °C

2-Methyl-hexan

90 °C

3-Methyl-hexan

92 °C

2,2-Dimethyl-pentan

79 °C

2,3-Dimethyl-pentan

90 °C

2,4-Dimethyl-pentan

80 °C

3,3-Dimethyl-pentan

86 °C

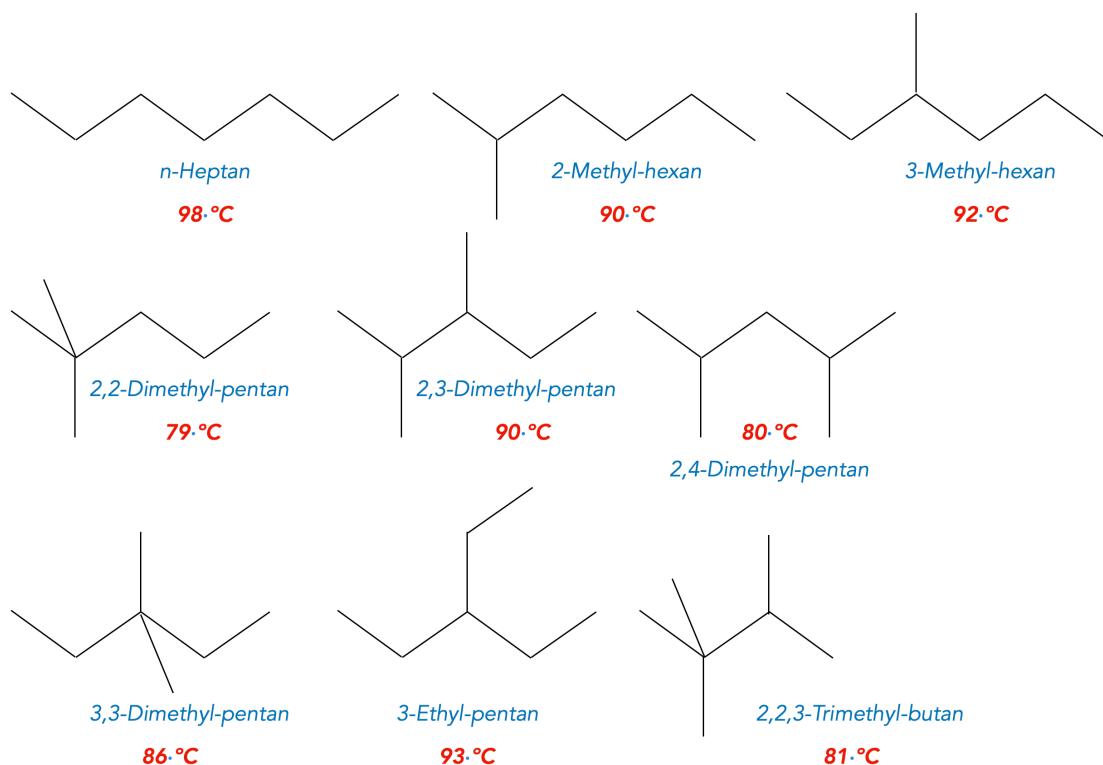
3-Ethyl-pentan

93 °C

2,2,3-Trimethyl-butan

81 °C

## Aufgabe 3.2\*\*\*, Teil b)



Die Kontaktflächen-Hypothese trifft auf diese Heptane einigermaßen korrekt zu. Das **n-Heptan** hat mit 98 °C den höchsten Siedepunkt, hier können sich die langgestreckten Moleküle gut aneinander legen und haben eine große Kontaktfläche.

Die Isomere mit Hexan-Grundgerüst sind ebenfalls noch recht langgestreckt und haben allgemein hohe Siedepunkte.

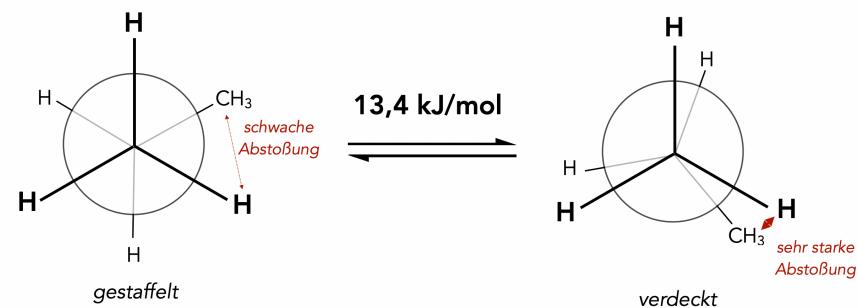
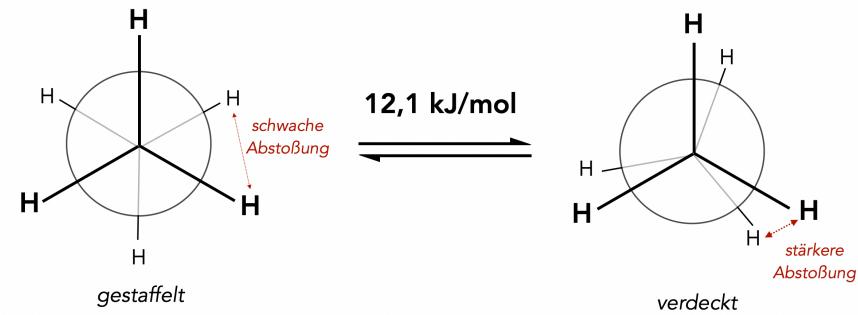
Interessant ist das **3-Ethylpentan** mit dem recht hohen Siedepunkt von 93 °C. Das Molekül hat eine deutlich kompaktere Gestalt als die langgestreckten Isomere, aber einen höheren Siedepunkt. Vielleicht ist die Kontaktfläche durch die bestimmte Gestalt des Moleküls etwas größer, als man auf den ersten Blick vermuten könnte.

Eine Überraschung ist auch das **2,2-Dimethylpentan**, das ja in Teilchen recht langgestreckt ist, aber dennoch den niedrigsten Siedepunkt aller Heptan-Isomere hat.

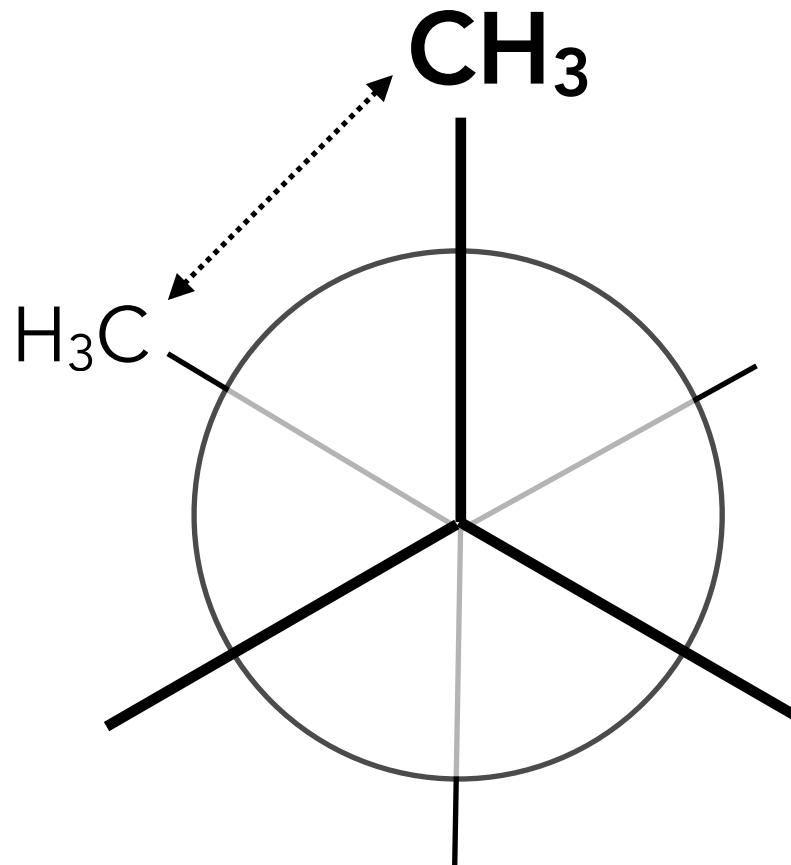
Die Kontaktflächen-Hypothese ist also nur eine allgemeine Faustregel, ähnlich wie die RGT-Regel, und kein naturwissenschaftliches Gesetz. Sie trifft oft zu, es gibt aber immer wieder Ausnahmen davon.

## Aufgabe 4.1\*\*

Beim Propan ist ein H-Atom des Ethans durch eine Methylgruppe ersetzt. Diese ist deutlich größer als ein H-Atom, die kovalenten C-H-Bindungen dieser Methylgruppe ragen weit in den Raum hinein und wechselwirken leichter mit den "vorderen" C-H-Bindungen, wenn man die Newman-Projektion der verdeckten Konformation betrachtet.



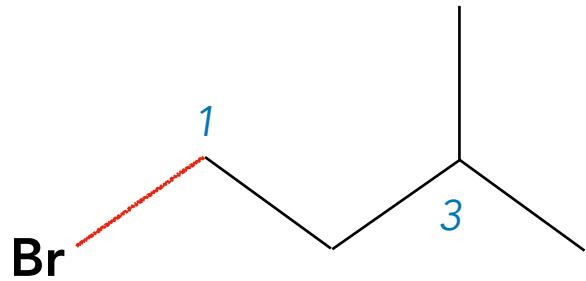
## Aufgabe 4.2\*\*



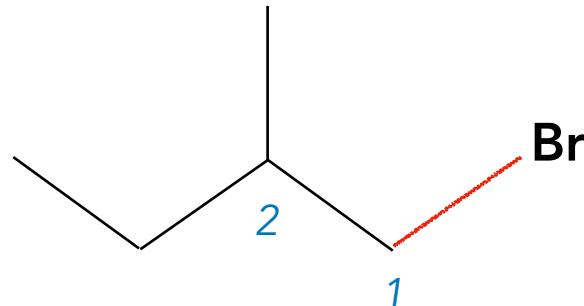
Die beiden großen  $\text{CH}_3$ -Gruppen stoßen sich gegenseitig ab (genauer gesagt: Die Elektronenpaare der sechs C-H-Bindungen in den  $\text{CH}_3$ -Gruppen). Daher ist dieser Winkel etwas größer als 60 Grad.

## Aufgabe 5.1

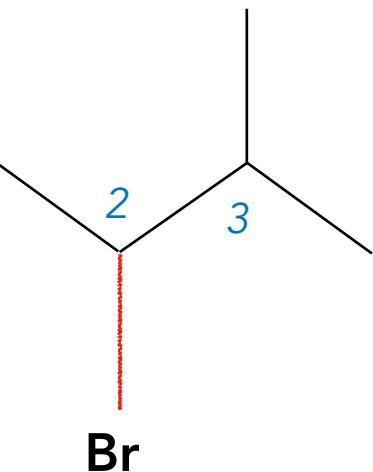
Zunächst zeichnen und benennen wir die möglichen Monobromierungsprodukte:



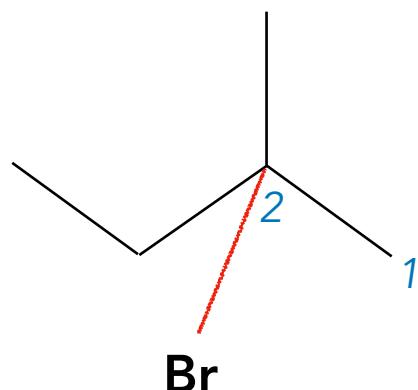
1-Brom-3-methylbutan (3 x)



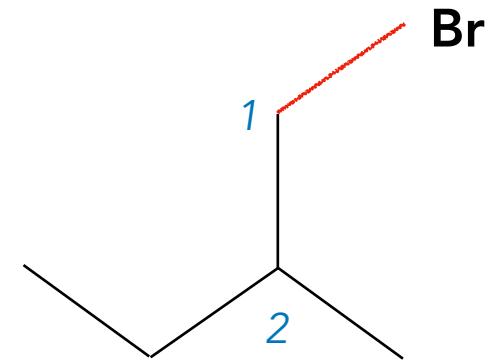
1-Brom-2-methylbutan (6 x)



2-Brom-3-methylbutan (2 x)

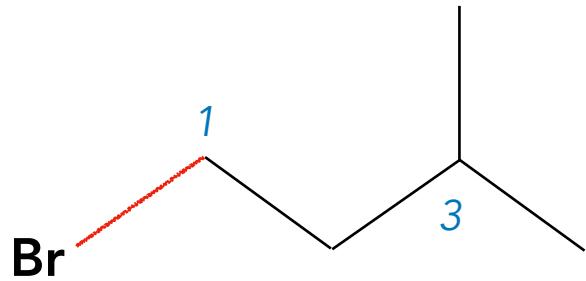


2-Brom-2methylbutan (1 x)

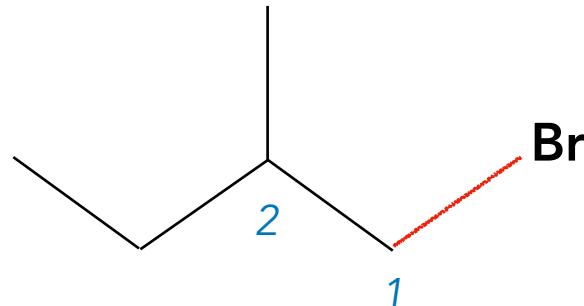


## Aufgabe 5.1, Seite 2

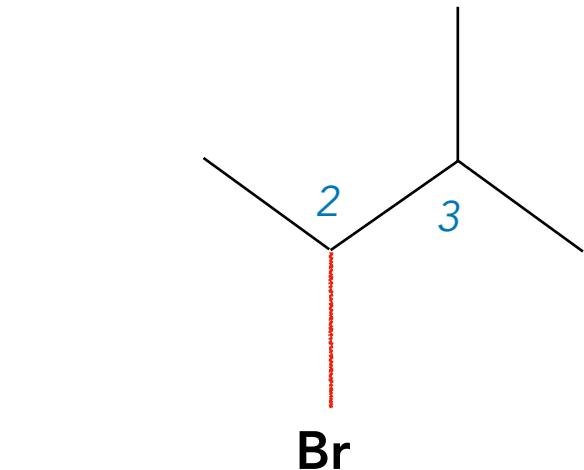
Jetzt multiplizieren wir die Zahl der möglichen Produkte mit den Faktoren, die wir der Tabelle auf der Webseite entnehmen (primär 1, sekundär 72, tertiär 890).



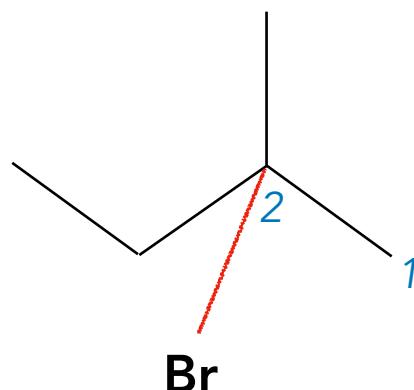
( $3 \times 1 = 3$ )



( $6 \times 1 = 6$ )



( $2 \times 72 = 144$ )

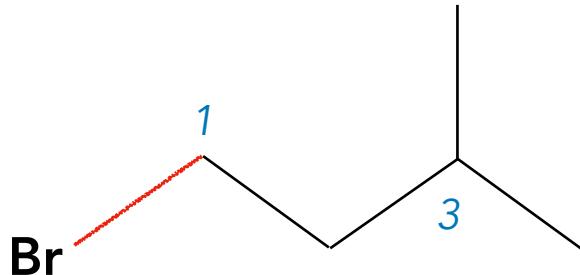


( $1 \times 890 = 890$ )

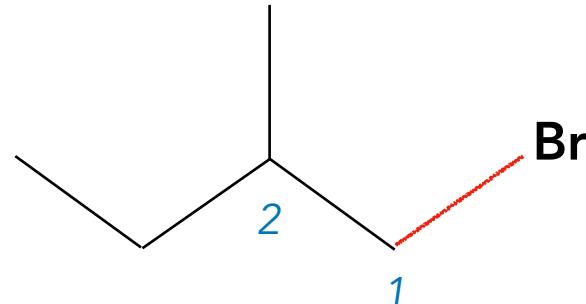
## Aufgabe 5.1, Seite 3

Nun addieren wir die Ergebnisse und interpretieren die Summe als 100 Prozent.  
Daraus können wir dann die prozentualen Anteile berechnen.

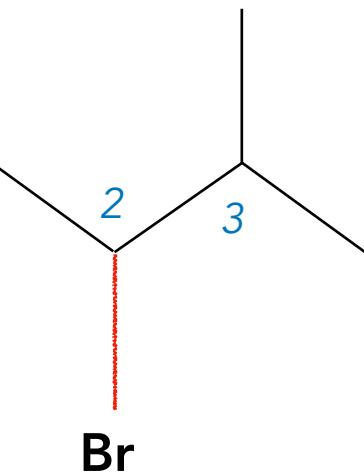
**Summe = 1043 = 100%**



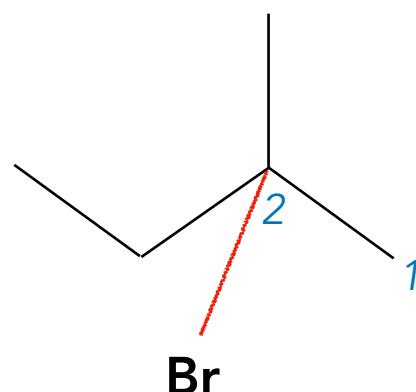
1-Brom-3-methylbutan 0,96%



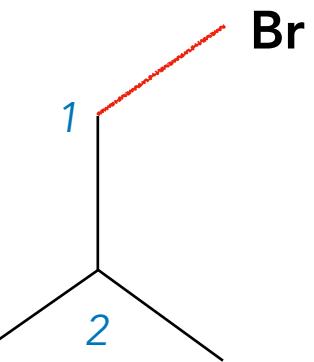
1-Brom-2-methylbutan 0,19%



2-Brom-3-methylbutan 13,8%



2-Brom-2methylbutan 85,3%



# Aufgabe 5.2

## Grund 1:

Chlor ist billiger, weil es leichter herstellbar ist als Brom, Chlor kann nämlich ganz einfach durch Elektrolyse von Kochsalz synthetisiert werden.

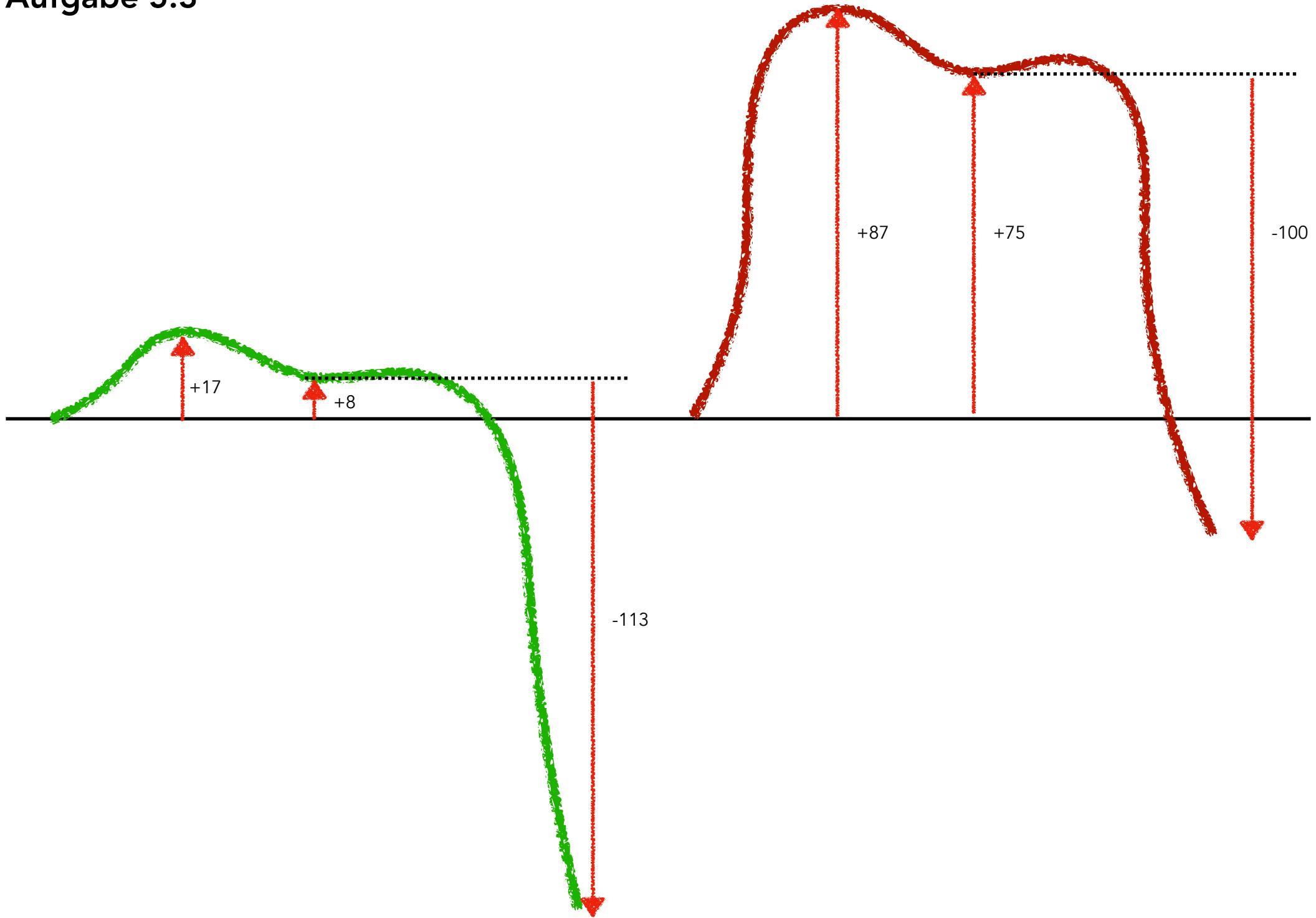
Einzelheiten: Chlor ist eine Massenchemikalie. Es fällt großtechnisch in enormen Mengen an und ist daher relativ günstig und gut verfügbar. Brom dagegen ist insgesamt seltener, es wird aus speziellen Quellen (zum Beispiel bromidhaltigen Salzsoleen) gewonnen und ist daher teurer. Zusätzlich sind viele bromhaltige Produkte teurer als die entsprechenden chlorhaltigen und werden seltener hergestellt, was das Verfahren ebenfalls verteuert.

## Grund 2:

Chlor ist deutlich reaktiver als Brom, die Chlorierung verläuft also schneller und heftiger und zuverlässiger als die Bromierung.

Einzelheiten: Der erste Kettenfortpflanzungsschritt, die Abstraktion eines H-Atoms aus dem Alkan, ist bei der Chlorierung energetisch günstiger als bei der Bromierung. Die Chlorierung läuft schon unter milden Bedingungen (Licht, Temperatur) gut an und erreicht hohe Umsätze in sinnvoller Zeit. Die Bromierung von Alkanen verläuft dagegen oft so langsam, dass man deutlich härtere Bedingungen oder längere Reaktionszeiten benötigt, was im industriellen Maßstab unwirtschaftlich wäre.

## Aufgabe 5.3



## Aufgabe 5.4

Man stellt ein Gasgemisch aus 0,1 mol Chlor und 0,1 mol Brom her und lässt dieses Gemisch mit einem Überschuss an Ethan reagieren, so dass nur Monochlor- bzw. Monobromprodukte entstehen.

Die **Startreaktion** können wir im Prinzip vernachlässigen. Bei Belichtung entstehen sowohl Chlor- wie auch Brom-Radikale.

Betrachten wir dann den **ersten Kettenfortpflanzungsschritt**. Der Energieaufwand für die Abstraktion eines H-Moleküls aus dem Ethan ist bei beiden Reaktionen gleich, muss also nicht berücksichtigt werden. Interessanter ist die Energie, die bei der Bildung von HCl bzw. HBr freigesetzt wird. Mit 431 kJ/mol ist die HCl-Bildung exothermer als die HBr-Bildung mit 366 kJ/mol.

Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings nicht der Reaktionsenthalpie, sondern die Aktivierungsenergie. Bei der Chlorierung beträgt diese für den ersten Kettenfortpflanzungsschritt 17 kJ/mol, für die Bromierung dagegen über 80 kJ/mol. Die H-Atome des Ethans werden also hauptsächlich durch Chlor-Radikale abstrahiert, so dass HCl das anorganische Hauptprodukt der Reaktion ist.

Den zweiten Kettenfortpflanzungsschritt können wir vernachlässigen. Seine Aktivierungsenergie ist sehr viel kleiner als die des ersten Kettenfortpflanzungsschrittes, daher ist dieser der geschwindigkeitsbestimmende.

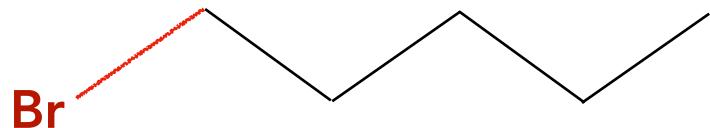
Bei der Reaktion mit Chlor und Brom entsteht also sehr viel mehr Chlorethan als Bromethan.

### Anmerkung:

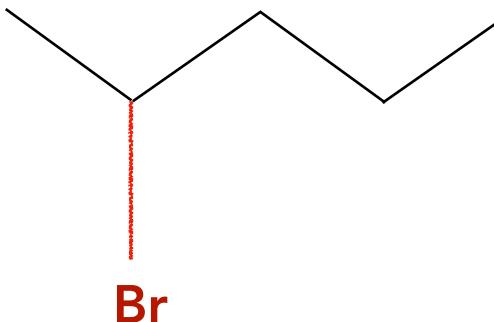
Eine KI-Recherche ergab, dass ca. 99,999993% Chlorethan und nur 0,0000067% Bromethan bei einer solchen Reaktion entstehen würden.

## Aufgabe 5.5

Wir zeichnen und benennen wir die möglichen Monobromierungsprodukte und multiplizieren wieder mit den Faktoren:

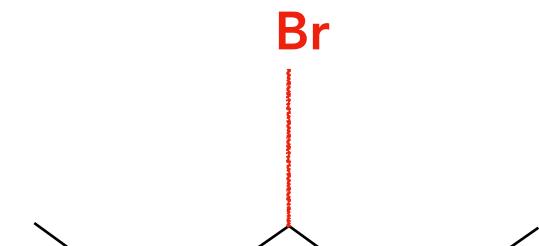


1-Brompentan ( $6 \times 1 = 6$ )



Br

2-Brompentan ( $4 \times 72 = 288$ )

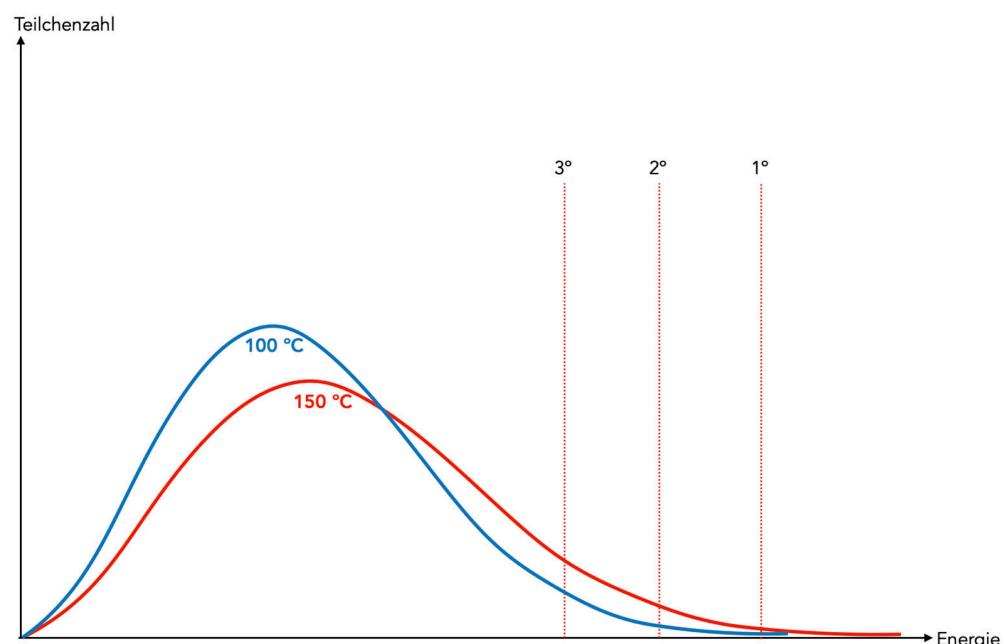


3-Brompentan ( $2 \times 72 = 144$ )

Wenn wir die Summe 438 als 100% setzen, dann erhalten wir 1-Brompentan zu 1,37%, 2-Brompentan zu 65,75% und 3-Brompentan zu 32,88%.

Das Hauptprodukt ist also 2-Brompentan.

## Aufgabe 5.6 a)



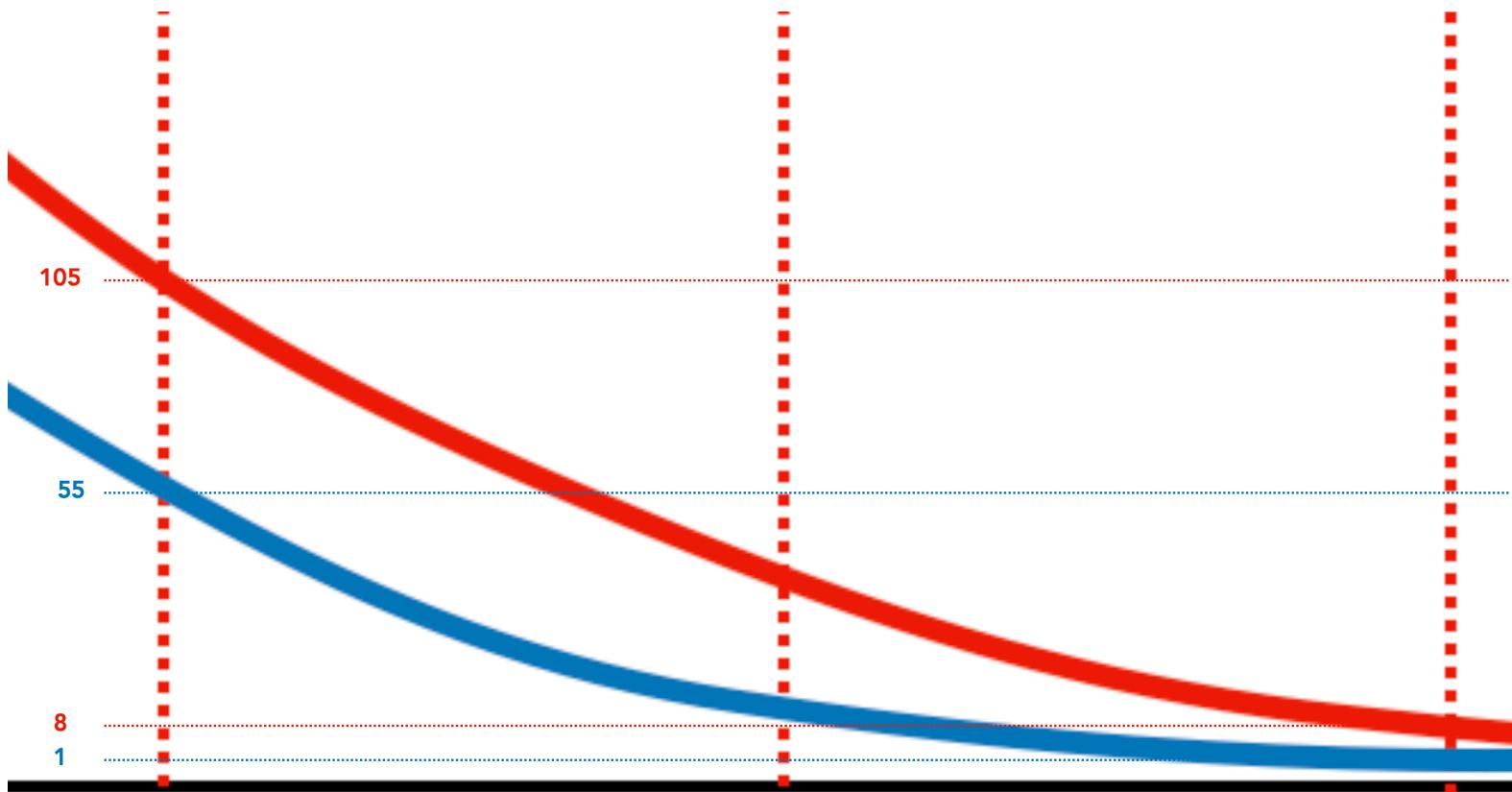
Die Graphen zeigen die Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen bei einer bestimmten Temperatur, einmal bei 100 °C (blaue Kurve), einmal bei 150 °C (rote Kurve).

Bei der niedrigeren Temperatur haben die meisten Teilchen eine "mittlere" Geschwindigkeit (eine genaue Maßeinheit ist auf der waagerechten Achse nicht angegeben), viele Teilchen haben eine etwas geringere oder etwas höhere Geschwindigkeit, und einige wenige Teilchen haben eine deutlich geringere oder höhere Geschwindigkeit bzw. kinetische Energie (die ja proportional zur Geschwindigkeit ist). Die Graphen sehen aus wie Gauss-Kurven, sind aber zur rechten Seite hin langgezogen und abgeflacht.

Bei der höheren Temperatur sieht die Geschwindigkeitsverteilung ähnlich aus wie bei der niedrigeren Temperatur, allerdings ist der Graph weiter nach rechts verschoben (die Teilchen bewegen sich also schneller) und flacher.

Die senkrechten Linien deuten eine wichtige Erkenntnis an: Je höher die Temperatur, desto größer der Anteil der Teilchen, der eine gewisse Mindestgeschwindigkeit überschreitet. Das könnte beispielsweise bei Aktivierungsenergien von Reaktionen eine Rolle spielen. Bei höherer Temperatur können mehr Teilchen den Aktivierungsberg überwinden als bei niedrigeren Temperaturen.

## Aufgabe 5.6 b)



Hier sehen wir eine starke Vergrößerung des rechten Teils des Graphen. Bei 100 °C kann ein tertiäres H-Atom 55 mal so leicht abstrahiert werden wie ein primäres (siehe blaue Zahlen links). Bei 150 °C ist dieser Faktor auf den Wert  $105/8 = 13,1$  geschrumpft.

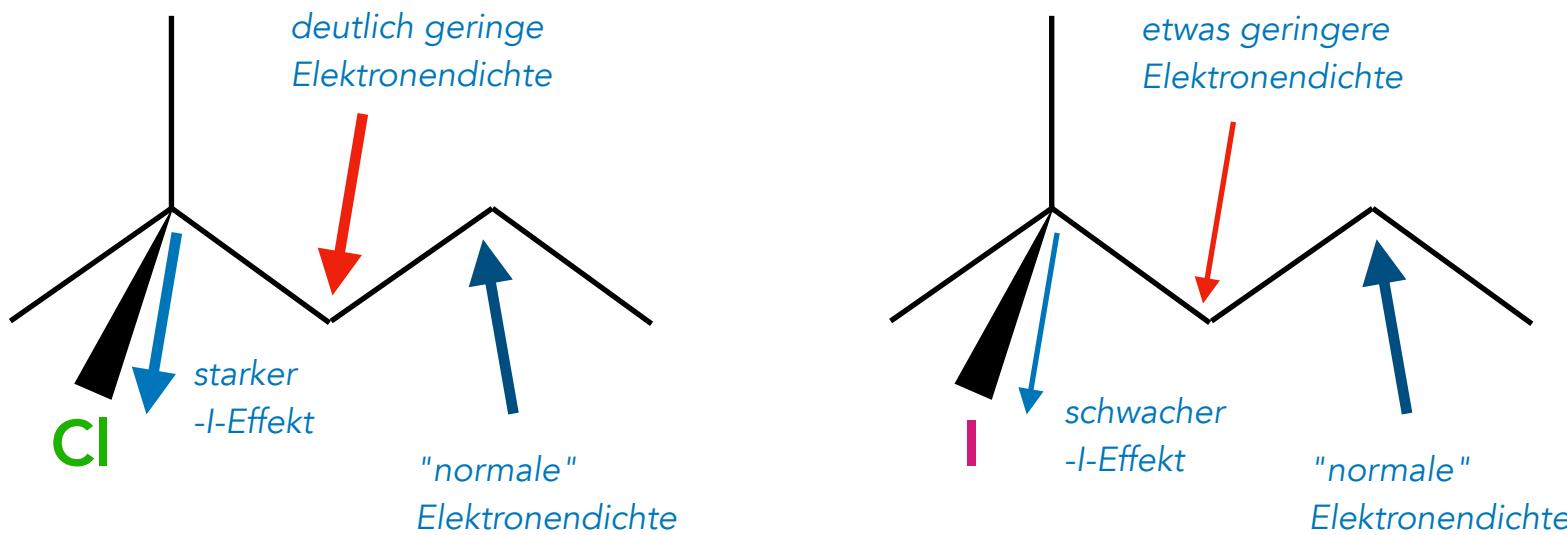
Die Selektivität ist also bei 100 °C rund 4,2 mal so groß wie bei 150 °C ( $55/13,1 = 4,2$ ).

Allgemein kann man also sagen: Je höher die Temperatur, bei der die Radikalische Substitution abläuft, desto geringer die Selektivität.

Einfachere Erklärung (auch gut):

Bei hohen Temperaturen ist es den angreifenden Teilchen egal, ob sie ein primäres, ein sekundäres oder ein tertiäres H-Atom abstrahieren, die kinetische Energie reicht problemlos aus, jedes H-Atom abzuspalten.

## Aufgabe 5.7



Chlor hat eine deutlich höhere Elektronegativität als Iod, daher übt das Chlor-Atom einen starken -I-Effekt auf die benachbarten C-Atome aus, das Iod-Atom aber nur einen schwachen -I-Effekt. Die Elektronendichte am C3-Atom wird durch Chlor also erheblich verringert (im Vergleich zum C4-Atom), während Iod die Elektronendichte am C3-Atom weniger stark verringert.

Im ersten Kettenfortpflanzungsschritt der Bromierung bilden sich primäre und sekundäre Pentyl-Radikale. Das 2-Chlor-2-methylpentyl-Radikal ist allerdings weniger stabil als das 2-Iodo-2-methylpentyl-Radikal, wegen der geringeren Elektronendichte am C3-Atom. Bevorzugt wird daher das 3-Brom-2-iod-methylpentan entstehen.

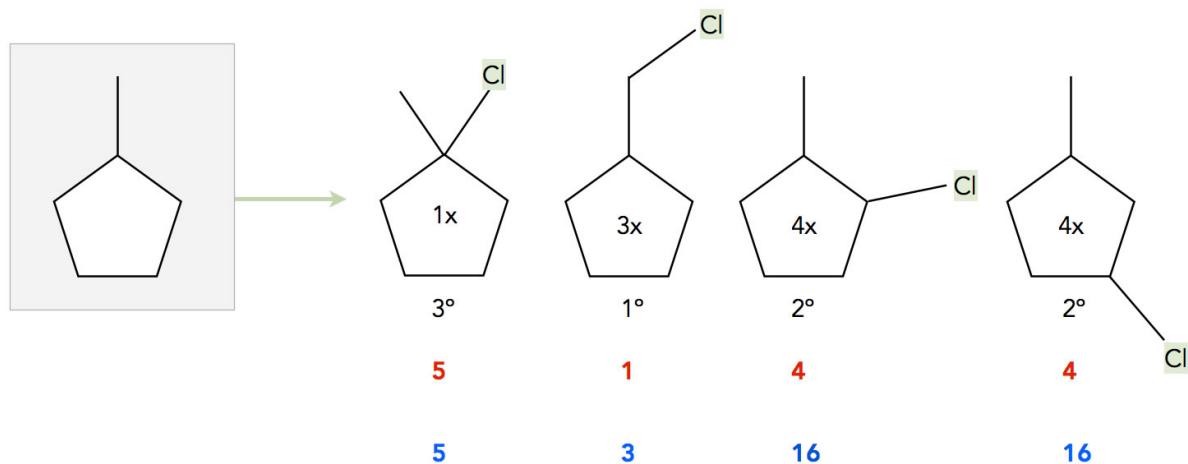
## Aufgabe 5.8

Reaktion	Temperatur	primär	sekundär	tertiär
Fluorierung	25 °C	1	1,2	1,4
Chlorierung	25 °C	1	4	5
Chlorierung	100 °C	1	2	3
Bromierung	100 °C	1	250	6300
Bromierung	150 °C	1	80	1700

Zunächst einmal sieht man, dass die Selektivität bei der Bromierung deutlich größer ist als bei der Chlorierung, und hier ist sie wiederum größer als bei der Fluorierung. Die Gründe dafür liegen in der Geometrie des Übergangszustandes des ersten Kettenfortpflanzungsschrittes, wenn also das H-Atom von dem Halogen-Radikal aus dem Alkan abstrahiert wird. Bei der Fluorierung, wo dieser Schritt stark exotherm verläuft, ähnelt der Übergangszustand den Ausgangsstoffen, bei der Bromierung (endotherm) dagegen den Produkten des ersten Kettenfortpflanzungsschritts. Die Faktoren, die tertiäre Radikale stabilisieren, wirken sich also bei der Bromierung auch auf den Übergangszustand aus, so dass tertiäre H-Atome leichter abstrahiert werden als sekundäre und diese wieder leichter als primäre (Hammond-Postulat).

Die Temperatur hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Selektivität. Und zwar führt eine Temperaturerhöhung zu einem Nachlassen der Selektivität. Wie wir bei Aufgabe 5.6 gesehen haben, erreichen bei einer höheren Temperatur mehr Teilchen die Aktivierungsenergie für die Abstraktion primärer H-Atome als bei niedrigen Temperaturen. Und wenn die kinetische Energie vieler Teilchen für die Abspaltung primärer H-Atome reicht, dann werden natürlich auch sekundäre und tertiäre H-Atome abstrahiert. Eine Selektivität ist dann deutlich schwächer ausgeprägt.

## Aufgabe 5.9

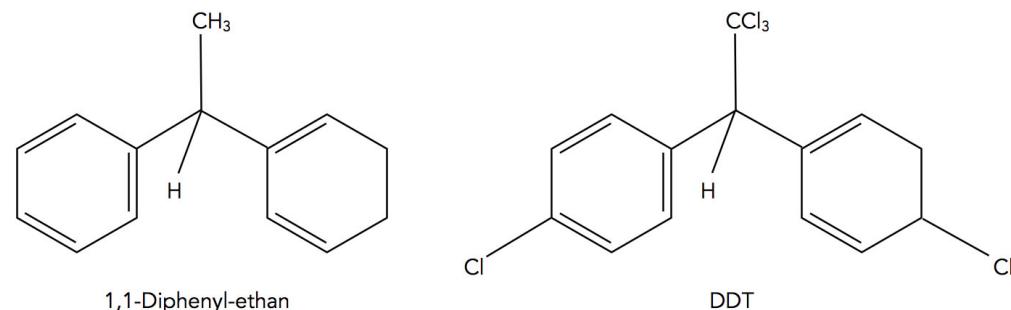


Die Hauptprodukte dieser Reaktion sind 2-Chlor-1-methylcyclopentan und 3-Chlor-1-methylcyclopentan, beide entstehen zu ca. 40% (16/40).

Die beiden Hauptprodukte werden ähnliche physikalische Eigenschaften haben, so dass sie beispielsweise durch Destillation schwer zu trennen sind. Daher ist diese Umsetzung synthetisch eher weniger nützlich.

## Aufgabe 5.10

Die Ausbeute an DDT durch eine radikalische Chlorierung von 1,1-Diphenyl-ethan wäre sehr gering. Die Startreaktion, also die Homolyse der Chlor-Moleküle wäre noch kein Problem, sie könnte durch helles UV-Licht initiiert werden. Die freien Chlor-Atome würden dann vor allem die drei primären H-Atome der Methylgruppe und das tertiäre H-Atom am Zentralatom abstrahieren.



Bei dieser Reaktion würde fast ausschließlich das tertiäre H-Atom abstrahiert. Das radikalische C-Atom ist  $sp^2$ -hybridisiert, besitzt also ein  $p_z$ -Orbital. Dieses einfach besetzte radikalische  $p_z$ -Orbital kann nun mit den 12  $p_z$ -Orbitalen der beiden Benzolringe überlappen, die 13  $\pi$ -Elektronen können sich in diesem konjugierten System aus 13 C-Atomen frei bewegen. Dieser mesomere Effekt (+M-Effekt) stabilisiert das tertiäre Radikal enorm, viel stärker, als es +I-Effekte von Alkylgruppen könnten. Daher würde sich bevorzugt dieses tertiäre Chlorierungsprodukt bilden, nicht aber DDT, wo an dem tertiären C-Atom kein Chlor-Atom sitzt.

Die beiden Chlor-Atome an den beiden Benzolringen könnte man durch eine radikalische Substitution gar nicht kontrolliert erzeugen. Im Prinzip und unter bestimmten Bedingungen wäre eine solche Reaktion zwar möglich, diese würde aber eine Vielzahl verschiedener und schwer zu trennender Produkte liefern. Um die beiden Chlor-Atome gezielt an den definierten Positionen einzuführen, müsste man eine elektrophile Substitution durchführen.