

Vorlesung 20/21. Alkine sind Kohlenwasserstoffe mit einer CC-Dreifachbindung

Nomenklatur (Vollhardt, 3. Aufl., S. 563-564, 4. Aufl. S. 631-632; Hart, S. 85-89; Buddrus, S. 287-288)

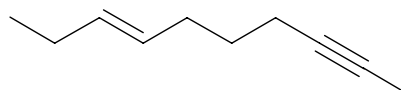
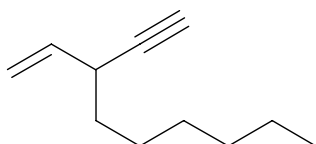
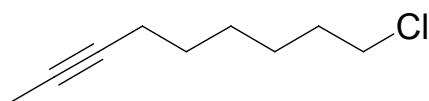
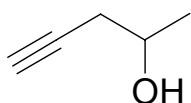
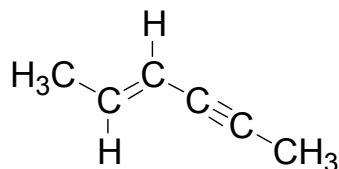
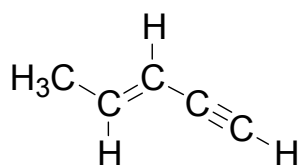
Die längste Kette mit möglichst vielen Mehrfachbindungen wird zur Bestimmung des Stamm-Namens ausgewählt.

Die Mehrfachbindung, die einem Kettenende am nächsten steht, erhält die kleinstmögliche Bezifferung.

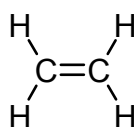
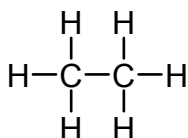
Bei gleicher Entfernung einer Doppelbindung und einer Dreifachbindung vom Kettenende erhält die Doppelbindung die niedrigere Nummer.

Falls Doppel- und Dreifachbindungen in einem Molekül vorhanden sind, wird die Alkin-Endung "-in" der Alken-Endung "-en" nachgestellt (siehe Beispiele).

Beispiele:



Struktur und Stabilität (Vollhardt, 3. Aufl., S. 565-566, 4. Aufl., S. 633-636)



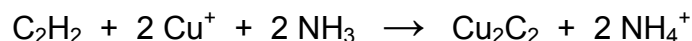
CC-Bindungslänge/Å	1.54	1.33	1.20
CH-Bindungslänge/Å	1.10	1.09	1.06
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-84	+52	+228
pK_a	~50	~44	~25

Herstellung von Acetylen

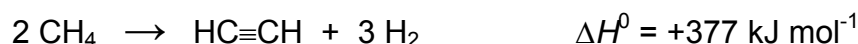
Versuch: Herstellung von Acetylen aus den Elementen im Lichtbogen



Nachweis durch Ausfällung als rotes, unlösliches Kupferacetylid

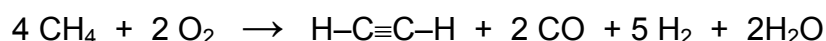


Versuch: Herstellung von Acetylen aus Methan in einer Funkenentladungsstrecke (12 000 V)



Nachweis des Acetylens als Kupferacetylid wie oben

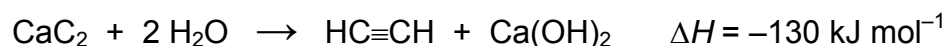
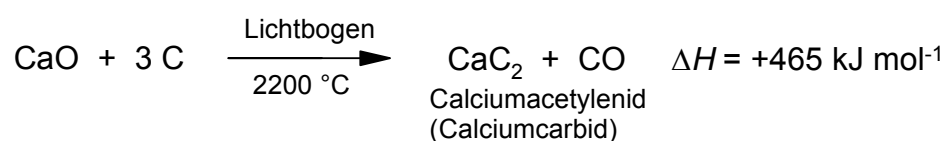
Dieses Verfahren wird zur technischen Gewinnung von Acetylen eingesetzt, wobei statt Methan auch andere Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkt bis 200 °C eingesetzt werden. Ein anderes technisches Verfahren zur Acetylen-Herstellung basiert auf der unvollständigen Verbrennung von Methan, bei der neben Acetylen vor allem Synthesegas (CO/H₂-Gemisch) entsteht.



Diese Reaktionsgleichung gibt nur die ungefähre Produktverteilung bei einem CH₄/O₂-Verhältnis von 2:1 wieder. Gleichung nicht lernen!!

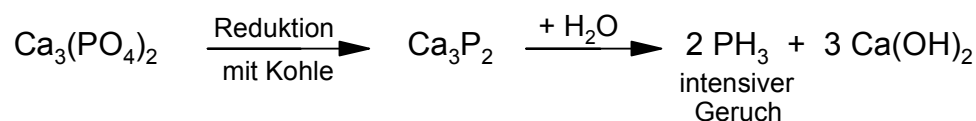
Versuch: Die Entstehung von Acetylen durch unvollständige Verbrennung von Methan wird an einer durchgeschlagenen Bunsenbrennerflamme demonstriert.

Vor seiner Verdrängung durch Ethylen war Acetylen in der chemischen Großindustrie die wichtigste Rohstoffbasis für Organische Synthesen, da es durch das „Carbid-Verfahren“ technisch zugänglich ist. Heute hat dieses Verfahren nur noch in Ländern mit preiswerter Kohle technische Bedeutung



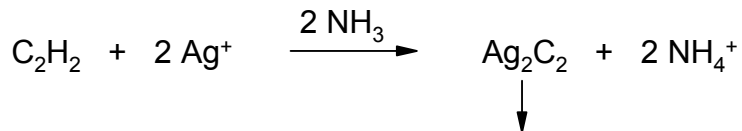
Versuch: Herstellung von Acetylen durch Hydrolyse von Calciumcarbid

Der typische Geruch des „Calciumcarbids“ stammt von Phosphin, das in feuchter Luft aus dem als Verunreinigung enthaltenen Calciumphosphid entsteht.

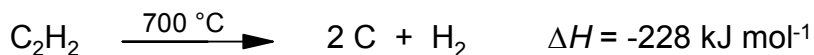


Im Gegensatz zu Calciumcarbid (Calcium-Acetylenid) sind Schwermetallacetylenide explosiv.

Versuch: Explosionsartige Zersetzung von Silberacetylenid



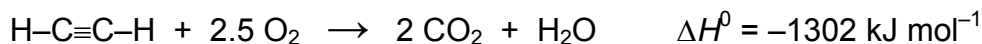
Versuch: Der hohe Energieinhalt von Acetylen wird durch seine Zersetzung zu Kohlenstoff (Ruß) und Wasserstoff im heißen Quarzrohr demonstriert.



Wegen seines hohen Energieinhalts explodiert verflüssigtes Acetylen heftig bei Stoß oder Erhitzen. Es kann daher nicht in Stahlzylindern komprimiert werden. Acetylen kommt als „Dissous-Gas“ in Stahlflaschen, die mit porösen Massen (z.B. Kieselgur) und Aceton gefüllt sind (12-20 bar), in den Handel.

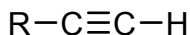
Versuch: Acetylen-Sauerstoff-Gemische sind außerordentlich explosiv. Schon Zusammensetzungen mit 1,5 Volumenprozent Acetylen sind zündfähig.

Der hohe Energieinhalt des Acetylens wird beim Autogenen Schweißen ausgenutzt. Die Flamme aus Acetylen und reinem Sauerstoff erzeugt eine Temperatur von 2800 °C.

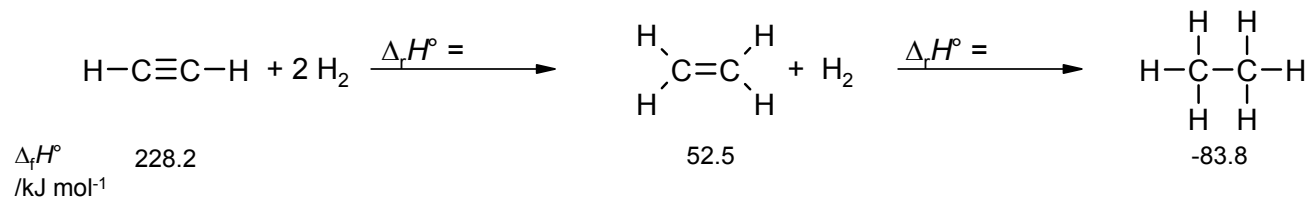


Übung B20-1: Vergleichen Sie die molare Verbrennungsenthalpie des Acetylens mit der des Ethans und überlegen Sie, warum die Acetylen-Flamme heißer ist.

Die **Reaktionen der Alkine** werden bestimmt durch das Vorliegen zweier π -Bindungen und (im Fall terminaler Alkine) einen aciden Wasserstoff.

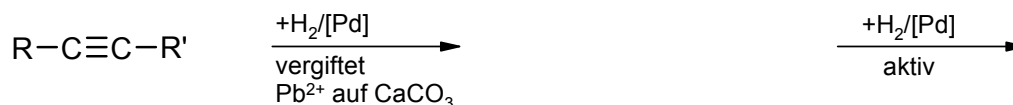


Wie Alkene gehen Alkine Additionsreaktionen ein. Der Vergleich der Hydrierwärmern von Ethin und Ethen zeigt, dass bei der Addition an eine π -Bindung des Ethins mehr Wärme freigesetzt wird als bei der Addition an die π -Bindung des Ethens.



Katalytische Hydrierung (Vollhardt, 3. Aufl., S. 571 oben-Mitte, S. 579-580, 4. Aufl. S. 634 Mitte, S. 647-648; Hart, S. 125; Buddrus, S. 295-297)

Synthese von *cis*-Alkenen durch partielle Hydrierung von Alkinen



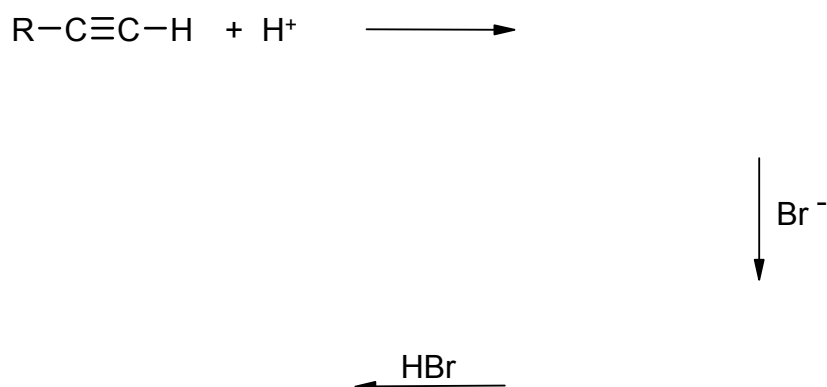
Die stereoselektive **Reduktion von Alkinen mit Natrium** im flüssigen Ammoniak unter Bildung von *trans*-Alkenen ist Stoff weiterführender Vorlesungen.

Da sich Alkine somit stereoselektiv in (*E*)- bzw. (*Z*)-konfigurierte Alkene überführen lassen, sind sie wichtige Zwischenprodukte bei organischen Synthesen.

Elektrophile Additionen von Halogenwasserstoffen, Wasser und Halogenen

(Vollhardt, 3. Aufl., S. 582 unten -585 Mitte, 4. Aufl. 651 Mitte -654 Mitte; Hart, S. 124, 125; Buddrus, S. 297-299)

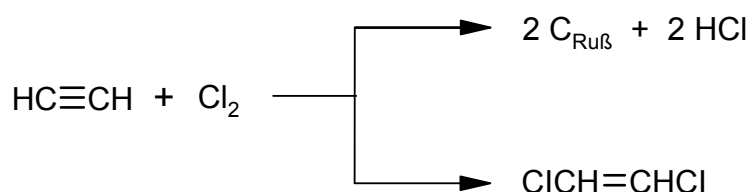
Halogenwasserstoff-Additionen verlaufen regioselektiv nach der Markovnikov-Regel. Geringe Stereoselektivität wegen der Möglichkeit, das intermediäre Vinylkation von zwei verschiedenen Seiten anzugreifen. Folgereaktionen der primär gebildeten Halogenalkene mit Halogenwasserstoff führten zu Dihalogenalkanen.



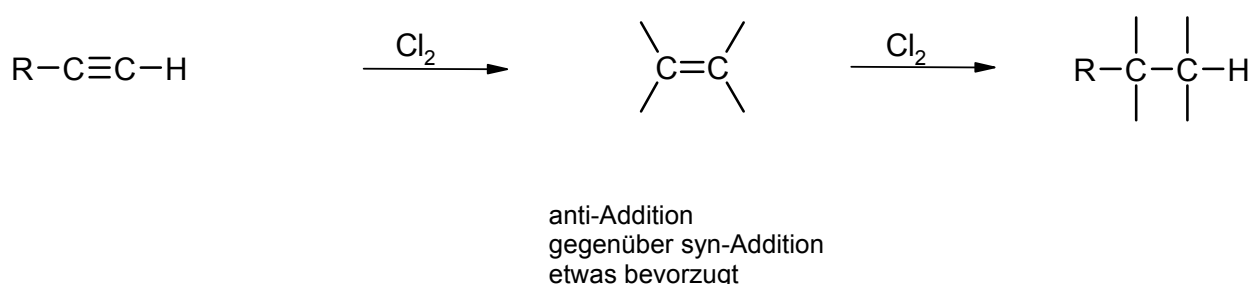
Die Hg^{++} -katalysierte Wasser-Addition folgt ebenfalls der Markovnikov-Regel und liefert zuerst Enole, die zu Carbonylverbindungen tautomerisieren.



Versuch: Selbstentzündung von Acetylen in einer Chloratmosphäre



Die elektrophile **Halogenaddition** (Cl_2 , Br_2) in Lösung liefert primär Dihalogenalkene. Wegen der Spannung cyclischer Halonium-Ionen mit einer Doppelbindung ist die *anti*-Stereoselektivität geringer als bei Additionen an Alkene. Weitere Halogenaddition führt zu Tetrahalogenalkanen.



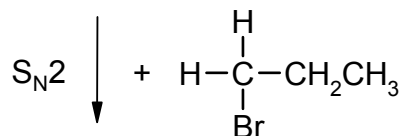
Nucleophile Additionen

Im Gegensatz zu nichtaktivierten Alkenen gehen nichtaktivierte Alkine nucleophile Additionsreaktionen ein. Grund ist der höhere Energieinhalt der CC-Dreifachbindung verglichen mit der CC-Doppelbindung sowie die Ausbildung eines Alkenyl-Anions, das gegenüber einem Alkyl-Anion stabilisiert ist (vgl. $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte auf S. 108)

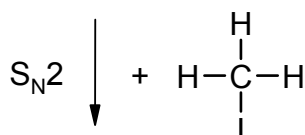
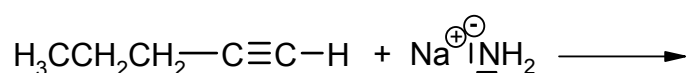


Herstellung und Reaktivität von Alkinylanionen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 577, 4. Aufl. 645; Hart S. 126, S. 220; Buddrus, S. 294)

Wegen ihres niedrigen $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werts (~ 25) lassen sich Alkine mit terminaler Dreifachbindung durch Behandeln mit starken Basen (z.B. NaNH_2) in flüssigem Ammoniak in Alkynylid-Anionen (Acetylenide) überführen. Umsetzung mit Elektrophilen (z.B. Methylhalogeniden oder primären Alkylhalogeniden) ermöglicht die Bildung von CC-Bindungen.

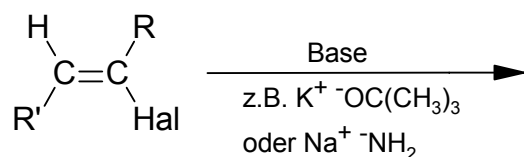


Wiederholung der eben skizzierten Reaktionssequenz

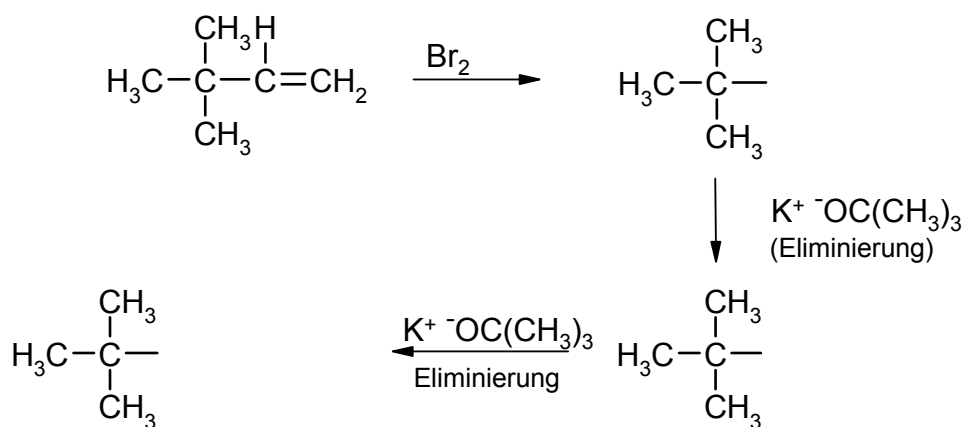


Herstellung von Alkinen aus Halogenalkenen durch Eliminierung

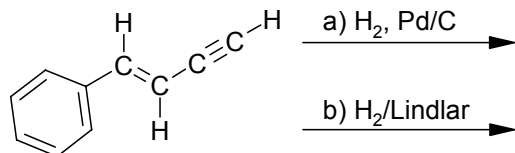
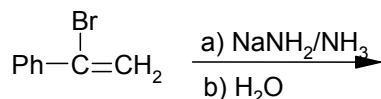
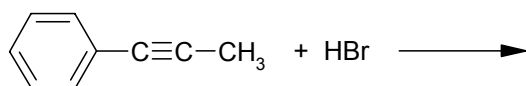
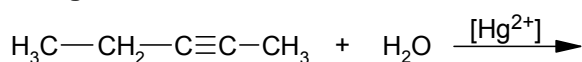
(Vollhardt, 3. Aufl., S. 574-577, 4. Aufl., S. 643-645; Buddrus, S. 290-292)



Halogenalkene sind durch Dehydrohalogenierung (Eliminierung) aus Dihalogenalkenen zugänglich und diese wiederum durch Addition von Halogenen an Alkene. Daher besteht die Möglichkeit, Alkene durch Halogen-Addition und doppelte Dehydrohalogenierung in Alkine umzuwandeln (evtl. Bildung von Allenen als Nebenprodukte).



Übung A20-1. Welche Produkte entstehen bei den folgenden Reaktionen?



Übung A20-2. Wie können Sie, ausgehend von Acetylen und Alkylhalogeniden Ihrer Wahl,

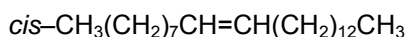
- Decan
- 2-Heptanon ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$)
herstellen?

Übung B20-2.

- Schlagen Sie einen Syntheseweg vor, um aus 1-Pentin und Brommethan *cis*-2-Hexen herzustellen!
- Wenn Ihnen dies gelungen ist, können Sie überlegen, wie Sie diese Synthese ausgehend von Methanol, 1-Propanol und Calciumcarbid als Ausgangsmaterialien realisieren können.

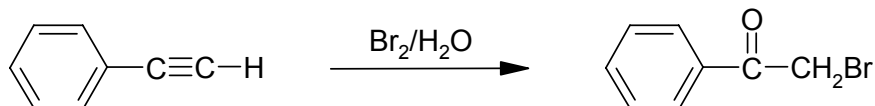
Übung B20-3. Verbindung A (C_9H_{12}) absorbierte 3 Äquivalente Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung über einem Palladium-Katalysator. Dabei entsteht B (C_9H_{18}). Ozonolyse von A liefert neben anderen Verbindungen Cyclohexanon. Beim Behandeln von A mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak und nachfolgender Zugabe von Iodmethan entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff C ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$). Was sind die Strukturen von A, B und C?

Übungen B20-4. Muscalur ist der Sexuallockstoff der gemeinen Stubenfliege



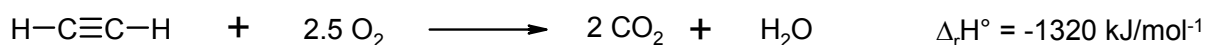
Schlagen Sie einen Syntheseweg vor, der von Acetylen ausgeht und beliebige Alkylhalogenide verwendet.

Übungen B20-5. Terminale Alkine reagieren mit Brom und Wasser unter Bildung von Bromketonen.



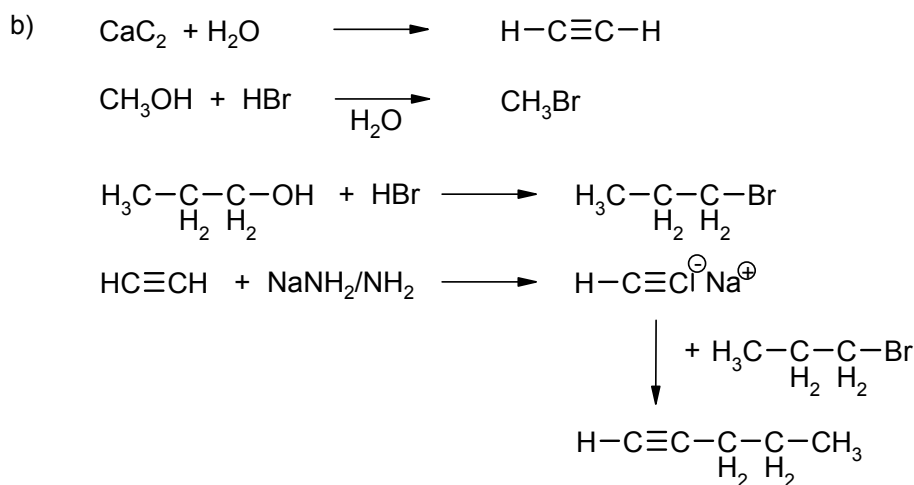
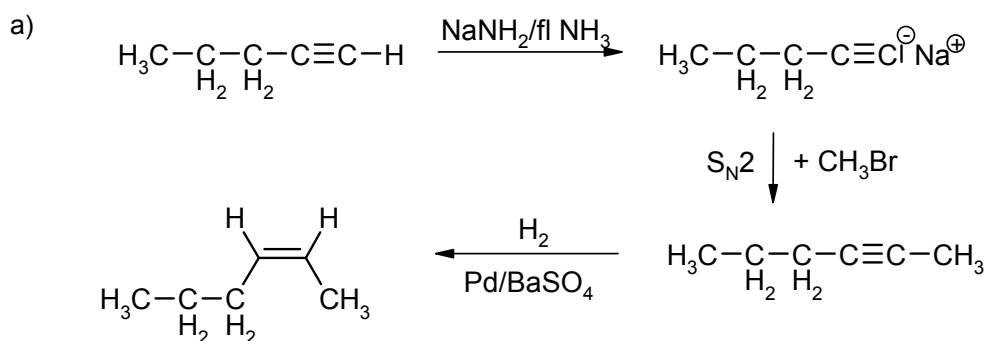
Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Reaktion vor!

Lösung zu Übung B20-1:



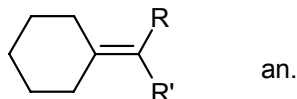
Die geringfügig größere Wärmemenge, die beim Verbrennen eines mols Ethan freigesetzt wird, verteilt sich auf 5 mol Gas, während sich die Wärmemenge, die beim Verbrennen eines mols Acetylen freigesetzt wird, nur auf 3 mol Gas verteilt.

Lösung zu Übung B20-2:

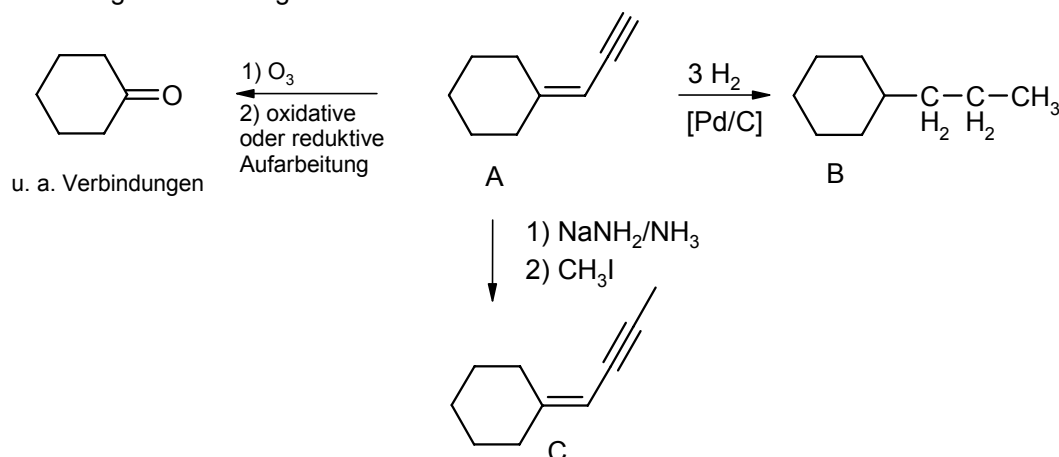


Lösung zu Übung B20-3:

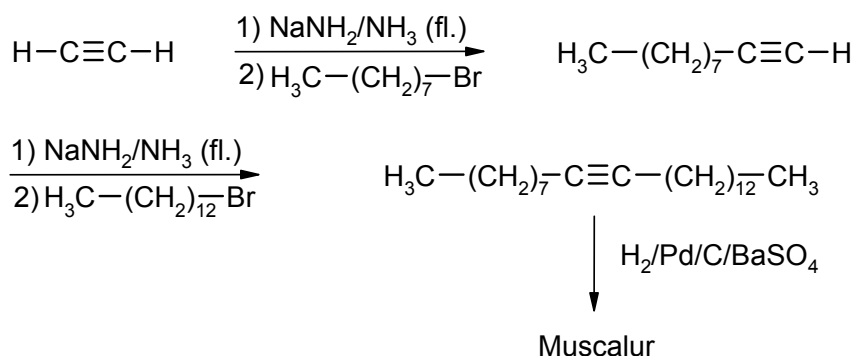
Aus der Summenformel können wir entnehmen, dass die Verbindung 4 Doppelbindungen bzw. Ringe enthalten muss. (Der gesättigte acyclische Kohlenwasserstoff mit C_9 hätte die Formel C_9H_{20}). Die Bildung eines Anions mit $NaNH_2$ zeigt, dass eine terminale Dreifachbindung vorliegt. Die Ozonolyse zeigt das Vorliegen des Strukturelements



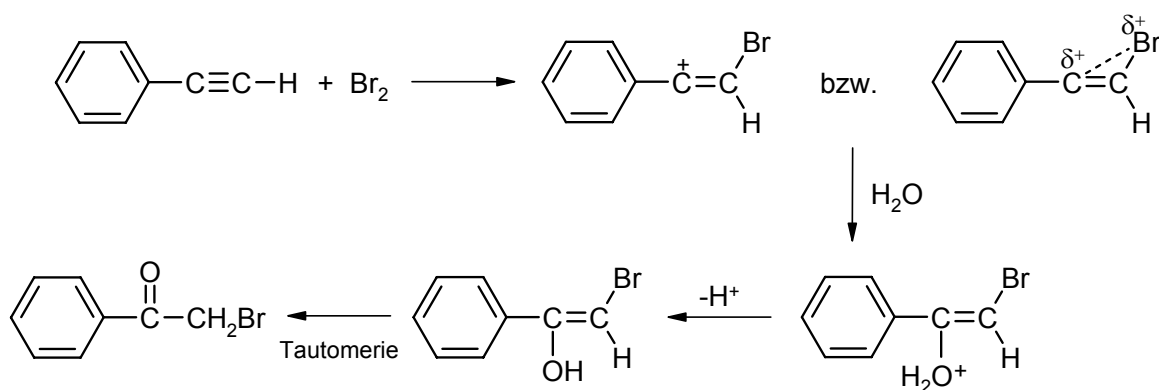
Damit ergeben sich folgende Strukturen.



Lösung zu Übung B20-4:



Lösung zu Übung B20-5:



Details zum letzten Schritt (Keto/Enol-Tautomerie) lernen Sie im Kapitel „Carbonylverbindungen“