

Alkine und Cycloalkine

Stefanie Federle, Stefanie Hergesell, Sebastian Schubert

- 3.1 **Allgemeines und Definition – 34**
- 3.2 **Struktur und Acidität – 35**
- 3.3 **Nomenklatur – 36**
- 3.4 **Physikalische und chemische Eigenschaften
der Alkine und Cycloalkine – 36**
- 3.5 **Vorkommen, Gewinnung und Verwendung
der Alkine und Cycloalkine – 38**
- Literatur – 41**

Aliphatische Kohlenwasserstoffe, die an einer beliebigen Position des Moleküls mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung aufweisen, werden als Alkine bezeichnet. Alkine reagieren ähnlich wie die Alkene und gehen bevorzugt elektrophile Additionen ein. Alkine kommen in nicht allzu großen Mengen in der Natur, bspw. in Tieren oder Pilzen, vor. Bei der chemisch-technischen Verwendung spielt v. a. Ethin eine große Rolle, da es überaus vielseitig verwendet werden kann und als Vorstufe vieler Folgeprodukte (z. B. Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Aceton, Ethanol) anzusehen ist. Ist die charakteristische Dreifachbindung der Alkine am Ende einer Verbindung lokalisiert, weist diese i. d. R. eine vergleichsweise hohe Acidität auf.

3.1 Allgemeines und Definition

- **Alkine sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, die an einer beliebigen Position des Moleküls mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung besitzen und eine homologe Reihe mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n-2} (mit $n = 2, 3, 4, \dots$) bilden.**

In diesem Kapitel geht es nahtlos mit den aliphatischen Kohlenwasserstoffen weiter. Diesmal erhöht sich die Bindungsanzahl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auf drei. Verbindungen, in denen eine C–C-Dreifachbindung enthalten ist, werden „Alkine“ genannt (■ Abb. 3.1).

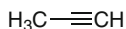
Analog zu den Alkenen sind auch bei den Alkinen nicht alle Valenzen gesättigt, weshalb sie ebenfalls als ungesättigt bzw. mehrfach ungesättigt bezeichnet werden. Verbindungen mit mehreren C–C-Dreifachbindungen werden Polyine genannt und analog zu den Alkenen mit „-diin“, „-triin“ usw. bezeichnet. Kumulierte Dreifachbindungen existieren nicht.

Cycloalkine sind unter Standardbedingungen erst bei Ringen, die mehr als sieben Glieder aufweisen, stabil (■ Abb. 3.2). Dies liegt an der linearen Geometrie der

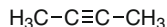
■ Abb. 3.1 Einige einfache Alkine



Ethin



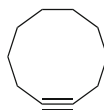
Propin



But-2-in



Cyclooctin



Cyclodecin

■ Abb. 3.2 Die Cycloalkine Cyclooctin und Cyclodecin

■ **Tab. 3.1** Vergleich verschiedener C–C-Bindungen. (Hollemann et al. 1995)

	Bindungswinkel in °	Bindungslänge in pm	Mittlere Bindungs- energie in kJ mol ⁻¹
C–C-Einfachbindung	109,5	154	345
C–C-Doppelbindung	120	134	615
C–C-Dreifachbindung	180	120	811

sp-hybridisierten Dreifachbindung (► Abschn. 3.2). In der Laborpraxis sind Cycloalkine kaum von Bedeutung.

3.2 Struktur und Acidität

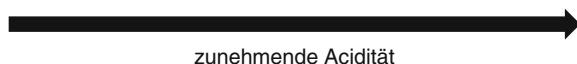
Die für Alkine charakteristische Dreifachbindung besteht aus zwei π -Bindungen und einer σ -Bindung (aus der sp-Überlappung) zwischen den beteiligten Kohlenstoffatomen. Die parallel ausgerichteten p-Orbitale dieser Atome überlappen seitlich und bilden dadurch die π -Bindungen, die im rechten Winkel zueinander stehen und die σ -Bindung zylindrisch umschließen.

C–C-Dreifachbindungen weisen Bindungswinkel von 180° auf und sind planar. Verglichen mit den übrigen, bereits behandelten Vertretern der Kohlenwasserstoffe weisen C–C-Dreifachbindungen mit 120 pm die kürzesten Bindungslängen, die höchste absolute Bindungsenergie (811 kJ mol⁻¹) und die größten Bindungswinkel (180°) auf (■ Tab. 3.1). Wie auch im Fall der Alkene können Alkylgruppen die Reaktivität der Alkine durch Hyperkonjugation herabsetzen (Hollemann et al. 1995).

Terminale Alkine sind vergleichsweise sehr sauer. Die Säurestärke wird v. a. durch die Fähigkeit einer Verbindung bestimmt, ein Proton abzugeben (Protolyse) und auf eine andere Verbindung zu übertragen. Die Fähigkeit zur Protolyse wird wiederum dadurch determiniert, wie stark ein Atom die Elektronen zu sich „zieht“, d. h. wie elektronegativer es ist. Doch neben der Elektronegativität spielt die strukturelle Umgebung (u. a. Hybridisierung) des Moleküls eine wesentliche, nicht zu vernachlässigende Rolle. Atome können in s-Orbitalen befindliche Elektronen deutlich besser anziehen als solche, die sich in p-Orbitalen befinden. Es sollte bei der Analyse der Hybridisierung der C-Atome in Ethin (sp), Ethen (sp²) und Ethan (sp³) schnell klar werden, dass der s-Anteil in Ethin mit 50 % am größten ist (Bruice 2011). Durch den geringen Abstand zum positiv geladenen Kern kann das im Falle einer Deprotonierung zurückgebliebene, negativ geladene Elektron besser stabilisiert werden (■ Abb. 3.3). *Anmerkung:* Das Konzept der Hybridisierung sollte aus der Allgemeinen Chemie bekannt sein und wird daher in diesem Buch nicht grundlegend thematisiert.

Ethan		Ethen		Ethin
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	<	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
sp^3		sp^2		sp
$\text{p}K_{\text{s}} = 50$		$\text{p}K_{\text{s}} = 44$		$\text{p}K_{\text{s}} = 25$

■ **Abb. 3.3** Relative Aciditäten von Alkanen, Alkenen und Alkinen



Diese Aspekte sind jedoch nur für terminale Alkine relevant, da ein nichtterminales Alkin an der C–C-Dreifachbindung nicht deprotoniert werden kann.

3.3 Nomenklatur

Die Nomenklatur bzw. das Vorgehen bei der Benennung orientieren sich an der Benennung der Alkane (► Kap. 1) sowie Alkene (► Kap. 2). Der Stammname des Alkins leitet sich von dem Alkan mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen ab. Die Endsilbe -an wird durch -in ersetzt. Handelt es sich um ein verzweigtes Alkin, gibt die längste mögliche Kohlenstoffkette, welche die Dreifachbindung enthält, den Stammnamen an. Die Priorität eines Alkinrests ist höher als die eines Alkenrests (CIP-Konvention, ► Kap. 2).

3.4 Physikalische und chemische Eigenschaften der Alkine und Cycloalkine

Hinsichtlich der homologen Reihe der Alkine ist es wichtig, dass auch die Isomere betrachtet werden. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass der Siedepunkt von Alkinen etwas über dem der korrespondierenden Alkene liegt. Terminale (endständige) Alkine haben einen niedrigeren Siedepunkt als Verbindungen mit innenständiger Dreifachbindung. Als Beispiele sind in ■ Tab. 3.2 einige Siede- und Schmelzpunkte dargestellt. Doch grundsätzlich unterscheiden sich Alkine nicht überaus stark in ihren physikalischen Eigenschaften von den Alkanen und Alkenen. Sie sind ebenfalls lipophil und hydrophob. Da die Dreifachbindung leichter polarisierbar und kürzer als eine C–C-Einfach- oder -Doppelbindung ist, besitzen Alkine höhere Schmelz- und Siedepunkte als ihre korrespondierenden Alkane und Alkene. Aufgrund der Dreifachbindung sind Alkine energiereicher als vergleichbare Kohlenwasserstoffe mit Doppel- oder Einfachbindung. Sehr stark unterscheiden sich terminale Alkine von den Alkanen und Alkenen, vor allem durch ihre vergleichsweise hohe C–H-Acidität (► Abschn. 3.2).

■ **Tab. 3.2** Homologe Reihe der Alkine. (Hart et al. 2007)

Formel	Name	Smp. in °C	Sdp. in °C	Aggregatzustand bei Raumtemperatur
C_2H_2	Ethin	Unter Druck: –81,5	T_{sub} : –84,0	Gasförmig
C_3H_4	Propin	–102,7	–23,2	Gasförmig
C_4H_6	But-1-in	–122,5	8,1	Gasförmig
C_4H_6	But-2-in	–32,3	27,0	Flüssig
C_5H_8	Pent-1-in	–90,0	39,3	Flüssig
C_5H_8	Pent-2-in	–101,0	55,5	Flüssig
C_6H_{10}	Hex-1-in	–132,0	71,0	Flüssig
C_6H_{10}	Hex-2-in	–88,0	84,0	Flüssig
C_6H_{10}	Hex-3-in	–105,0	81,0	Flüssig

Die Reaktionen der Alkine sind mit denen der Alkene vergleichbar. Da es sich ebenfalls um elektronenreiche Verbindungen handelt, gehen sie bevorzugt elektrophile Additionen ein. *Anmerkung:* Diese Reaktionsklasse sollte uns natürlich allen bekannt sein, da sie eine der grundlegendsten Reaktionen der organischen Chemie darstellt.

Alkine sind jedoch, obwohl energiereicher, aufgrund des räumlichen Aufbaus der Bindung bei bestimmten Reaktionen nicht so reaktiv wie die korrespondierenden Alkene. Zudem kann es bei Alkinen im Reaktionsverlauf zu einer zweiten Addition kommen. Mit Alkenen verglichen sind Alkine gegenüber Elektrophilen weniger reaktionsfähig, gegenüber Nucleophilen allerdings reaktiver. Dies ist auf die Bindungswinkel und Hybridisierung der C–C-Dreifachbindung zurückzuführen (► Abschn. 3.2). Weitere erwähnenswerte Reaktionen sind bspw. die Hydrierung (vgl. Alkene, ► Kap. 2) und die Bildung von salzartigen Alkinylliden mit Übergangsmetallen.

Zur Hydrierung werden Katalysatoren wie Platin oder Palladium oder vergiftete Katalysatoren (abgeschwächte Wirkung) wie der Lindlar-Katalysator eingesetzt. Letzterer besteht aus Palladium als Katalysator, Calciumcarbonat als Trägerstoff und Bleiacetat (oder Blei(II)-oxid) als Katalysatorengift. Dieses verhindert eine weitere Hydrierung des entstehenden Alkens zum Alkan. Der Lindlar-Katalysator führt selektiv zu Z-Alkenen, da es sich um einen Kontakt-Katalysator handelt (Bruice 2011, Lindlar und Dubuis 1966).

! Achtung

Insbesondere Ethin stellt eine große Gefahr durch die sog. Selbstzersetzung in seine Elemente dar. Schon durch elektrostatische Entladung oder Kompressionswärme kann dieser Prozess angestoßen werden, der je nach Konzentration zu einer starken Explosion führen kann. In der industriellen Verwendung wird diese Verbindung daher in explosionsgeschützten Gasbomben gelagert.

3.5 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung der Alkine und Cycloalkine

Es wäre eine naheliegende Vorstellung, dass die Alkine ebenfalls in Erdöl zahlreich vertreten sind. Jedoch ist das Vorkommen dieser Verbindungen in Erdöl sehr gering. Alkine kommen, wenn auch in nicht allzu großem Umfang, in der Natur vor. So finden sich Alkine bzw. Naturstoffe mit C–C-Dreifachbindungen bspw. in Pflanzen, Tieren (z. B. südamerikanischer Pfeilgiftfrosch) und Pilzen, die an ihrem alkinbedingten, charakteristischen „Pilzgeruch“ zu erkennen sind (Bruce 2011). Weiterhin gibt es natürlich vorkommende Endiin-Antibiotika (Endiin-Gruppe, ■ Abb. 3.4), die sich durch ihre Antitumorwirkung auszeichnen (Jones und Fouad 2004). Doch C–C-Dreifachbindungen kommen auch in weniger „exotischen“ Bereichen des Alltags vor. So wurde bereits im 19. Jh. die erste Alkinereinheit in Kamillenblüten identifiziert (Bruce 2011).

Ein natürliches Ethinvorkommen ist auf der Erde bisher nicht bekannt.

Zur Darstellung von Ethin war das **Carbid-Verfahren** lange Zeit vorherrschend. Dazu werden in einem ersten Schritt Kalk und Koks bei etwa 2000 °C zu Calciumcarbid und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt. Heute wird die Verbindung jedoch i. d. R. im **Lichtbogen-Verfahren** gewonnen, bei dem Methan dimerisiert und dehydriert wird. Alternativ kann Kohle mit Wasserstoff im Lichtbogen umgesetzt werden, was allerdings keine technische Relevanz besitzt. Weiterhin steht die **partielle Methanoxidation** zur Darstellung von Ethin zur Verfügung (Hart et al. 2007).

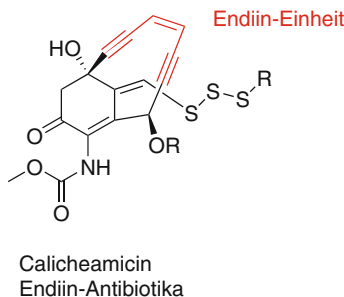
- Hydrolyse von Calciumcarbid

$$\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$$
- Lichtbogen-Verfahren
 - a) $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$
 - b) Kohle + $\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_2$ (33 % Umsatz) + Salze
- Partielle Methanoxidation

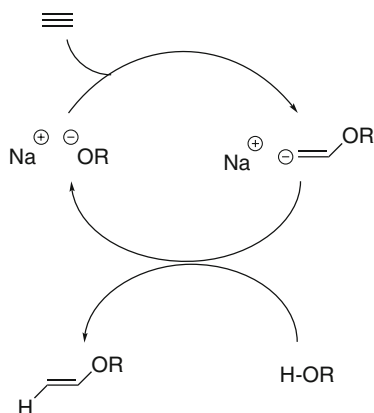
$$4 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{CO} + 7 \text{H}_2$$

Um Alkine generell darzustellen gibt es zwei wichtige Methoden. Einerseits wird hierzu die doppelte Eliminierung (► Kap. 5) von 1,1- oder 1,2-Dihalogenalkanen mit

■ Abb. 3.4 Calicheamicin



■ Abb. 3.5 Reppe-Vinylierung



starken Basen (unter Abspaltung von Halogenwasserstoffen) und andererseits die Alkylierung terminaler Alkinylanionen angewendet.

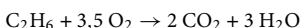
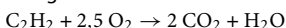
Hinsichtlich der Verwendung der Alkine ist das Ethin (Acetylen) besonders interessant, da es als „Allzweckwaffe“ gesehen werden kann. So ist es möglich, Acetaldehyd inkl. Folgeprodukten wie Essigsäure, Ethylacetat, Essigsäureanhydrid, Aceton, Ethanol, Crotonaldehyd und Butanol aus Ethin zu synthetisieren. Nach dem Begründer und bedeutenden Entwickler der Acetylenchemie, Walter Reppe, wird dieses Teilgebiet auch als Reppe-Chemie bezeichnet. Dabei wird Ethin unter erhöhtem Druck mit weiteren Edukten umgesetzt. Die vier wichtigsten Bereiche der Reppe-Chemie sind die Vinylierung, Ethinylierung, Hydrocarboxylierung sowie die Cyclisierung bzw. cyclisierende Polymerisation (Reppe 1949). In ■ Abb. 3.5 ist die Reppe-Vinylierung dargestellt. Hierbei wird ein Alkohol an Ethin addiert, sodass ein Vinylether entsteht. Als Katalysator dient das entsprechende Alkoxid. Im ersten Schritt des Zyklus wird das nucleophile Alkoxid an das Ethin addiert. Durch Abs-

traktion eines Protons vom Alkohol bildet sich das Produkt, der Vinylether, und das Alkoxid wird regeneriert.

Die industrielle Bedeutung der Alkine beschränkt sich vor allem auf Ethin und Propin sowie deren Folgeprodukte (Exkurs: „Die Acetylenchemie“). Ungefähr drei Viertel der Produktion der beiden Verbindungen werden zur Synthese, vor allem für Polymerisationsreaktionen, eingesetzt. Ethin und Propin dienen aufgrund ihres hohen Energiegehalts auch als Hochtemperatur-Schweißgase (bis ca. 3100 °C) für das sog. Autogenschweißen. Hierbei wird das Metall zum Schmelzen gebracht, aber nicht oxidiert, wodurch sich zwei Metallkomponenten verbinden lassen.

? Aufgabe 1

Erkläre anhand folgender Gleichungen, warum beim Acetylschweißen höhere Temperaturen erreicht werden, obwohl bei der Verbrennung des Ethans mehr Energie frei wird.



? Aufgabe 2

Was sind die wichtigsten Gründe für den Niedergang der Reppe-Chemie? Wie siehst du die Zukunft dieser Verfahren?

Verbindungen mit funktionellen Alkingruppen kommen in der Medizin zum Einsatz. Ethinylestradiol ist beispielsweise ein synthetischer Arzneistoff aus der Estrogengruppe, der zur Empfängnisverhütung eingesetzt wird. Medikamente, die Dreifachbindungen enthalten, werden u. a. deshalb gezielt synthetisiert, weil sie häufig besser vom Körper absorbiert werden und/oder weniger giftig sind als ähnliche Verbindungen mit Doppelbindungen (Hart et al. 2007).

✓ Lösungen zu den Aufgaben

Lösung 1

Diese Tatsache kann damit begründet werden, dass bei der Verbrennung von Ethin weniger Teilchen (drei anstelle von fünf) entstehen, wodurch weniger Energie benötigt wird. Konkret bedeutet dies, dass bei der Verbrennung weniger Wasser erhitzt wird, wodurch die maximale Temperatur steigt.

Lösung 2

Die gute Verfügbarkeit von Erdöl und die damit verbundene wirtschaftliche Gewinnung von Alkenen haben stark zum Niedergang der Reppe-Chemie beigetragen. Viele Acetylen-Folgeprodukte können heute preisgünstig aus niederen Alkenen synthetisiert werden. Mit immer knapper werdenden Erdölressourcen werden die Preise

Die Acetylenchemie

Die Hochphase der auf Kohle basierenden Acetylenchemie (Reppe-Chemie) kann auf die Zeit vor dem zweiten Weltkrieg datiert werden. Seit den 1960er-Jahren hat ihre

Bedeutung sehr stark abgenommen. Allerdings wird Vinylether aktuell quasi ausschließlich aus Ethin hergestellt, und die Synthese von Butin-1,4- bzw. Butan-1,4-diol aus

Ethin ist nach wie vor sehr verbreitet, wenn gleich auch ein modernes, auf Propylen basierendes Verfahren existiert.

für Alkene steigen bzw. im Laufe des 21. Jahrhunderts werden die Erdölvorkommen vermutlich erschöpft sein und v.a. Kohle noch als fossiler Energieträger zur Verfügung stehen. Dadurch ist es sehr wahrscheinlich, dass das aus Kohle gewonnene Ethin und damit die Reppe-Chemie wieder eine größere Bedeutung erlangen wird.

Literatur

- Bruice P (2011) Organische Chemie: Studieren kompakt. Pearson, München
Hart H, Craine L, Hart D, Hadad C (2007) Organische Chemie. Wiley, Weinheim
Holleman A, Wiberg E, Wiberg N (1995) Lehrbuch der Anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin
Jones G, Fouad F (2004) Designed enediyne antitumor agents. *Front Med Chem* 1:189–214
Lindlar H, Dubuis R (1966) Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes. *Org Synth* 46:89–92
Reppe W (1949) Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg

Die Stoffklassen der organischen Chemie
Praktisch und kompakt von Studenten erklärt
Federle, S.; Hergesell, S.; Schubert, S.
2017, XIII, 188 S. 176 Abb., Softcover
ISBN: 978-3-662-54967-4