

# Alkene und Alkine

Merkmal von Salatöl: enthält C-C-Doppelbindungen. Oft werden Alkene durch Eliminierung dargestellt. Umgekehrt kann eine Doppelbindung durch Addition wieder in eine Einfachbindung umgewandelt werden. Alkene sind wichtige Ausgangsmaterialien für Kunststoffe, Fasern und andere Materialien. Additionsreaktionen an gasförmige Alkene ergibt oft Öle als Produkte, daher werden Alkene oft auch als Olefine (oleum facere, lateinisch, Öl machen).

## Zur Nomenklatur

Allgemeine Formel für ein offenkettiges Alken:  $C_nH_{2n}$  (wie ein Cycloalkan).

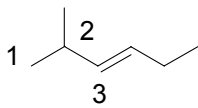
IUPAC-Nomenklatur: Endung **-en**.

Regel 1: längste Kette, die die Doppelbindung enthält

Regel 2: Position der Doppelbindung mit möglichst kleiner Nummer

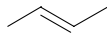
Regel 3: Substituenten als Vorsilben und mit Positionsangaben

Bsp.:

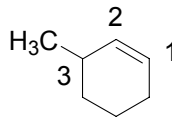


2-Methyl-3-hexen

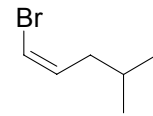
(nicht: 5-Methyl-3-hexen)



2-Buten



3-Methylcyclohexen

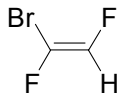


1-Brom-4-methyl-1-penten

Regel 4: Diastereomere Alkene werden mit der *cis/trans* oder der *E/Z*-Nomenklatur unterschieden (E = entgegen, Z = zusammen).

Bsp.:

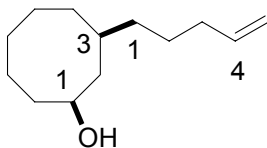
höher an diesem C    höher an diesem C



(Z)-1-Brom-1,2-difluorethen

Regel 5: Substituenten mit einer Doppelbindung werden als Alkenylreste bezeichnet.

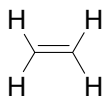
Bsp.:



OH hat höhere Priorität als C=C!

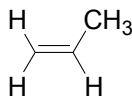
cis-3-(4-Pentenyl)cyclooctanol

## Trivialnamen



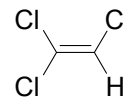
Ethylen

(induziert Fruchtreifung in Pflanzen)



Propylen

(Ausgangsmaterial für Polymere)

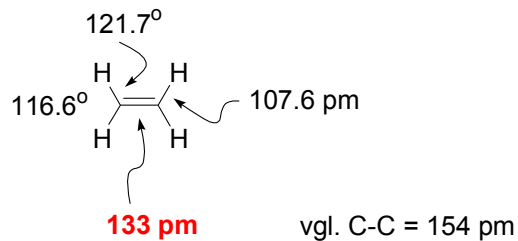


Trichlorethylen

(Reinigungsmittel)

## Struktur und Bindung in Ethen

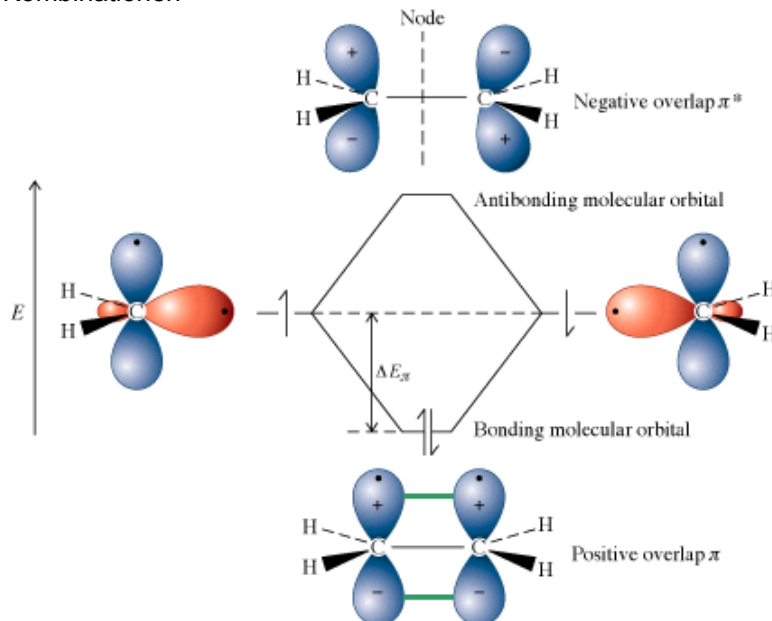
- Ethen ist planar
- 2 trigonale C-Atome
- Bindungswinkel annähernd  $120^\circ$
- C ist  $sp^2$ -hybridisiert
- Einfachbindung durch Überlapp zweier  $sp^2$ -Hybride
- $\pi$ -Bindung durch Überlapp zweier p-Orbitale
- Elektronen der  $\pi$ -Bindung sind über beide C-Atome delokalisiert und befinden ober- und unterhalb der Molekülebene.



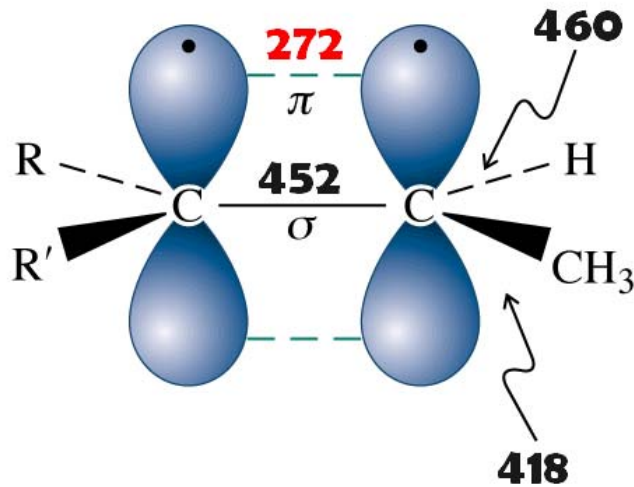
## Die $\pi$ -Bindung ist relativ schwach

Ethen kann man sich aus zwei  $CH_2$ -Fragmenten zusammengesetzt denken. Die  $sp^2$ -Orbitale liegen auf der Kernverbindungsline. Daher ist diese Bindung stärker. Die **Orbitalstabilisierungsenergie**  $\Delta E_\sigma$  ist größer als  $\Delta E_\pi$ .

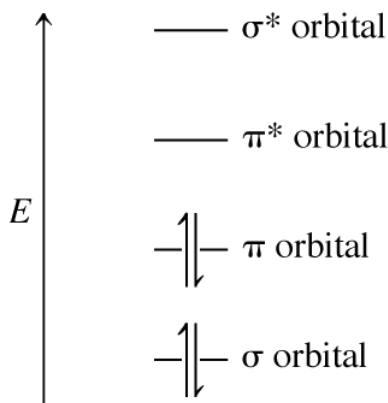
**Abb.:** Überlapp zwischen den p-Orbitalen zur  $\pi$ -Bindung. Es bilden sich bindende und antibindende Kombinationen



**Abb.:** Ungefähre Bindungsstärken in Alkenen [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]. Wie man sieht, ist die  $\pi$ -Bindung relativ schwach



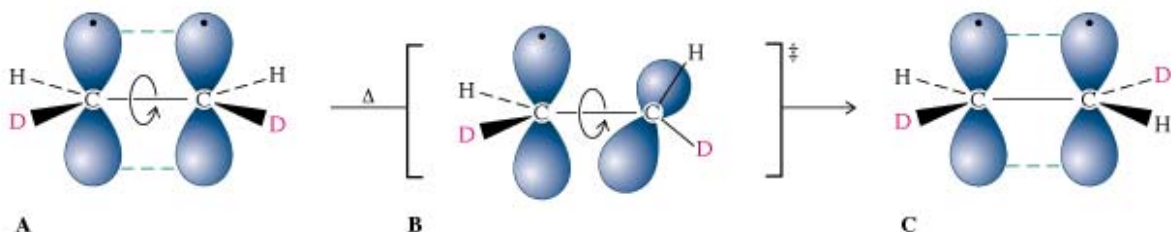
**Abb.:** Energetische Lagen der Molekülorbitale der Doppelbindung. Die Aufspaltung  $\sigma - \sigma^*$  ist größer als die  $\pi - \pi^*$ -Aufspaltung



Antibonding orbitals:  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$   
Bonding orbitals:  $\pi$ ,  $\sigma$

Die Bindungsenergie lässt sich aus Isomerisierungsexperimenten (z.B. am *cis*-Dideuteroethen) abschätzen. Hierfür benötigt man etwa 400-500 °C. Die Aktivierungsenergie beträgt  $272 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Unterhalb 200 °C sind die meisten Doppelbindungen **konfigurationsstabil** (*cis* bleibt *cis* u. *trans* bleibt *trans*). Die thermische Isomerisierung erfordert den Bruch der  $\pi$ -Bindung. Im Übergangszustand sind die beiden p-Atomorbitale senkrecht zueinander. Die Dissoziationsenergie der gesamten Doppelbindung beträgt  $724 \text{ kJ mol}^{-1}$ . D.h. Stärke der  $\sigma$ -Bindung =  $452 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Abb.:** Thermische Isomerisierung von *cis*-Dideuteroethen erfordert Bruch der  $\pi$ -Bindung



## Physikalische Eigenschaften von Alkenen

**Siedepunkte:** ähnlich denen der Alkane

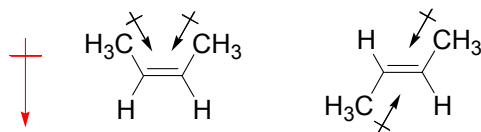
**Schmelzpunkte:** hängen von der Packung der Moleküle im Kristall ab. Die **U-förmige Gestalt** von *cis*-Doppelbindungen stört die Packung und setzt die Schmelzpunkte herab.

Tabelle: Vergleich der Schmelzpunkte von Alkenen und Alkanen

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]
Butan	-138
<i>trans</i> -2-Buten	-106
<i>cis</i> -2-Buten	-139
Pentan	-130
<i>trans</i> -2-Penten	-135
<i>cis</i> -2-Penten	-180
Hexan	-95
<i>trans</i> -2-Hexen	-133
<i>cis</i> -2-Hexen	-141
<i>trans</i> -3-Hexen	-115
<i>cis</i> -3-Hexen	-138

Je nach Struktur können Alkene einen **schwachen dipolaren Charakter** aufweisen. Wegen des  $sp^2$ -C-Atoms sind Bindungen zwischen Alkylgruppen und einem Alkenyl-C zu diesem Atom hin polarisiert. **Grund:** s-Anteil im  $sp^2$ -Hybrid ist größer, Elektronen sind näher zum Kern und energetisch tiefer. Dies macht ein  **$sp^2$ -C-Atom elektronenziehend** (i. Vgl. zu einem O oder Cl ist der Effekt jedoch nicht sehr stark ausgeprägt).

In *cis*-Alkenen ist der Dipol stärker als in *trans*-Alkenen (Dipole wirken in entgegengesetzter Richtung und heben sich praktisch auf).



kein Dipol

Andere Konsequenz des elektronenanziehenden Charakters der  $sp^2$ -Kohlenstoffe: etwas höhere Acidität von Alkenylwasserstoffen im Vgl. zu Alkanen.

**Hinweis:** Die Protonen von C-C-Doppelbindungen sowie die C-Atome lassen sich sehr gut durch  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie identifizieren. Eine andere Methode, die für die Detektion von C-C-Doppelbindungen durchaus geeignet ist, ist die IR-Spektroskopie (Bsp.: C=C  $1640\text{ cm}^{-1}$ ).

## Doppelbindungsregel

In jeder Summenformel ist der **Grad der Ungesättigtheit** versteckt. Dies ist definiert als die Summe der Ringe und  $\pi$ -Bindungen in einem Molekül.

### Bestimmung der Doppelbindungsäquivalente aus der Summenformel

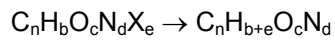
Aus der Summenformel  $\text{C}_n\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{X}_e$  kann die Zahl der Doppelbindungsäquivalente (DBE) bestimmt werden:

1 DBE	1 Doppelbindung 1 Ring
2 DBE	1 Dreifachbindung 2 Doppelbindungen 2 Doppelbindungen und 1 Ring 2 Ringe
etc.	

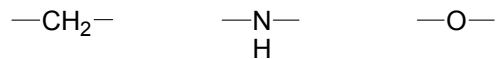
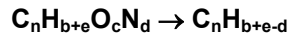
### Dabei geht man folgendermaßen vor:

Zunächst werden alle Heteroatome aus der Summenformel eliminiert, so dass formal ein reiner Kohlenwasserstoff resultiert.

Halogenide X werden durch Wasserstoff H ersetzt:



Sauerstoffatome O werden eliminiert, pro Stickstoffatom N wird ein Wasserstoffatom H aus der Gleichung gestrichen, da ein O- bzw. ein NH-Element eine CH<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt:



Bsp.:



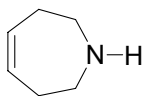
0 DBE



1 DBE



2 DBE (Ring, DB)



Summenformel:  $C_6H_{11}N$

bereinigt:  $C_6H_{10}$

Aus der so modifizierten Summenformel können nun die **Doppelbindungsäquivalente (DBE)** einfach bestimmt werden:

b + e - d	# der DBE
2n + 2	0 (ges. Verbindung)
2 n	1
2n - 2	2
2n - 4	3
etc.	

### Andere Vorgehensweise:

Für ein voll gesättigtes Molekül werden

$$H_{\text{sat}} = 2n_C + 2 - n_X + n_N$$

benötigt.

Vergleicht man nun die  $H_{\text{sat}}$  mit der tatsächlichen Zahl von Wasserstoffatomen in der Summenformel,  $H_{\text{tatsächlich}}$ , erhält man ebenfalls den Grad der Ungesättigkeit:

$$\text{Grad der Ungesättigkeit} = (H_{\text{sat}} - H_{\text{tatsächlich}}) / 2$$

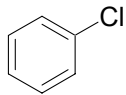
Bsp.:

$C_4H_6$ :  $b = 6 = 2n - 2$ : ergibt 2 DBE

$C_8H_{15}N$ :  $H_{\text{sat}} = 16 + 2 + 1 = 19$   
 Grad der Ungesättigkeit =  $(19-15)/2 = 2$

$C_3H_6O$ :  $H_{\text{sat}} = 6 + 2 = 8$   
 Grad der Ungesättigkeit =  $(8-6)/2 = 1$

Das heißt, alle Konstitutionsisomere der Summenformel  $C_3H_6O$  müssen eine Doppelbindung oder einen Ring enthalten! (Bsp. Cyclopropanol, Aceton, Allylalkohol).



Chlorbenzol

$C_6H_5Cl$  modifizierte Formel:  $C_6H_6 = 4 \text{ DBE}$

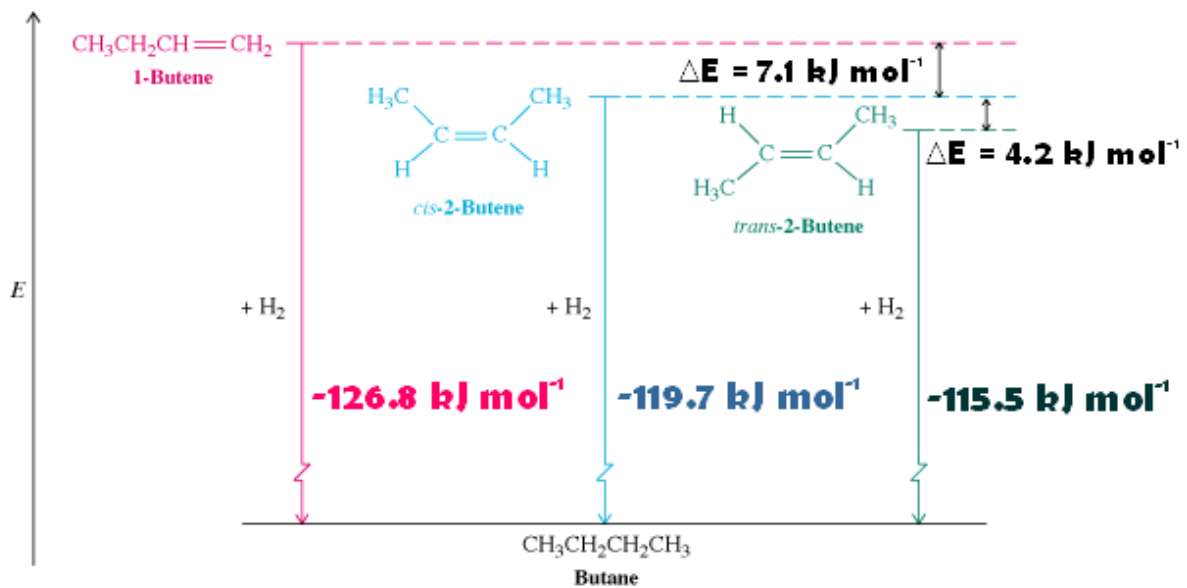
### Relative Stabilität von Doppelbindungen: Enthalpie der Hydrierung

Eine Möglichkeit die relative Energie einer Verbindung zu messen: **Verbrennungsenthalpie**

Bei Alkenen besteht eine andere Möglichkeit: **Messung der Hydrierwärme**

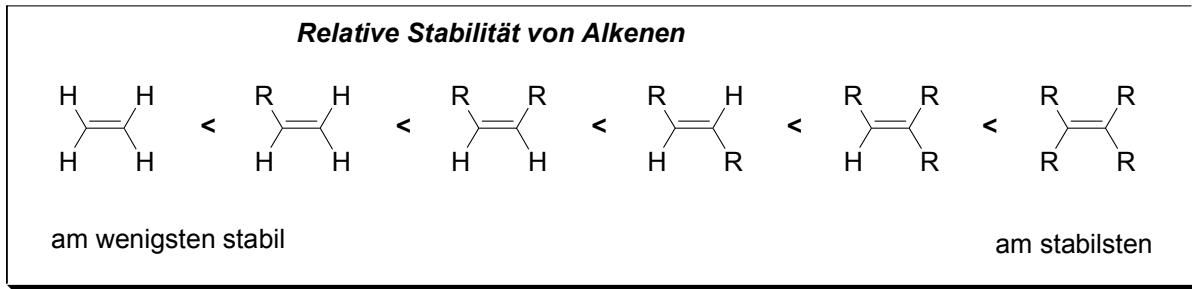
Umsetzung eines Alkens in Gegenwart eines Katalysators (in der Regel Palladium oder Platin) und Wasserstoffgas ( $H_2$ ). Hierbei addieren die H-Atome an die C-C-Doppelbindung wobei das Alkan entsteht. Die Enthalpie dieser Reaktion lässt sich recht genau messen und beträgt ca.  $125 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Doppelbindung.

**Abb.:** Relative Energieinhalte von Buten-Isomeren. Am meisten Wärme wird bei der Hydrierung der terminalen Doppelbindung frei. *trans*-Buten ist somit thermodynamisch am stabilsten, 1-Buten am instabilsten.

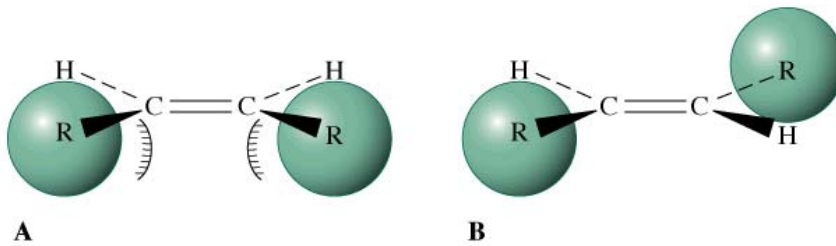


**Das Ergebnis lässt sich verallgemeinern:**

Die relative **Stabilität von Alkenen** nimmt mit **zunehmender Substitution** zu. *Trans*-Isomere sind in der Regel stabiler als die entsprechenden *cis*-Isomeren. Substituenten stabilisieren die  $\pi$ -Bindung durch *Hyperkonjugation* (vg. Stabilisierung von Radikalen). In *cis*-Alkenen treten ungünstige sterische Wechselwirkungen auf.



**Abb.:** Ungünstige sterische WW in *cis*-Alkenen

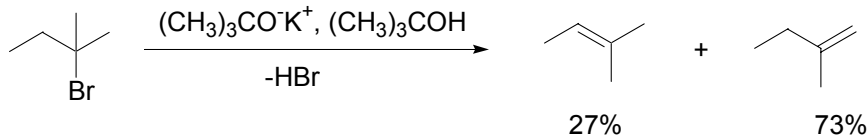


**Hinweis:** In cyclischen Alkenen ist das *cis*-Alken stabiler. *Trans*-Alkene sind aus sterischen Gründen erst ab dem Cycloocten möglich.

## Darstellung von Alkenen

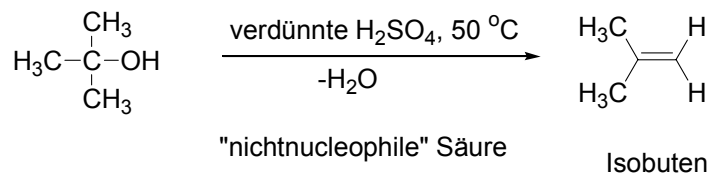
### E2-Eliminierungen

**Bsp.:** Verwendung einer sterisch gehinderten Base (Kalium *tert*-Butanolat)



### Dehydratisierung von Alkoholen in Gegenwart von Säuren

**Bsp.:**



Die Leichtigkeit der Wasserabspaltung hängt vom Substitutionsgrad ab. Sekundäre und tertiäre Alkohole dehydratisieren über den E1-Mechanismus.

### Relative Reaktivität von Alkoholen (ROH) in Dehydratisierungsreaktionen

R = primär < sekundär < tertiär

**Hinweis:** Man kennt viele Darstellungsmöglichkeiten für Alkene, die im Zuge der Synthese die C=C-Doppelbindung komplett aufbauen. Hierbei ist dem Eliminierungsschritt eine C-C-Verknüpfung vorgeschaltet.

## Wichtige Reaktionen von Alkenen

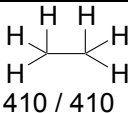
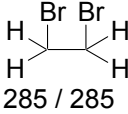
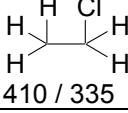
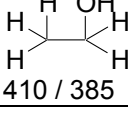
Die C=C-Doppelbindung ist vergleichsweise schwach. Die häufigsten Reaktionen beinhalten eine Addition an die Doppelbindung. Die thermodynamische Situation des Additionsprozesses hängt von

der Stärke der  $\pi$ -Bindung, der Dissoziationsenergie  $\Delta H^\circ_{A-B}$  und der Stärke der neuen Bindungen C-A und C-B ab. Da eine relativ schwache  $\pi$ -Bindung und eine  $\sigma$ -Bindung gebrochen, aber 2  $\sigma$ -Bindungen erhalten werden, ist die Addition in der Regel thermodynamisch begünstigt.

$$\Delta H^\circ = (\Delta H^\circ_{\pi\text{-Bindung}} + \Delta H^\circ_{A-B}) - (\Delta H^\circ_{C-A} + \Delta H^\circ_{C-B})$$

**gebrochene Bindungen**                      **gebildete Bindungen**

Tabelle: Ungefähre  $\Delta H^\circ$ -Werte für Additionsreaktionen an Ethen (Werte in  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ_{\pi\text{-Bindung}}$	$\Delta H^\circ_{A-B}$	$\Delta H^\circ_{A-C} / \Delta H^\circ_{B-C}$	ungefähre $\Delta H^\circ$ -Werte
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	H-H 435	 410 / 410	-113
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	Br-Br 192	 285 / 285	-106
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	H-Cl 431	 410 / 335	-42
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	H-OH 498	 410 / 385	-25

## Katalytische Hydrierung

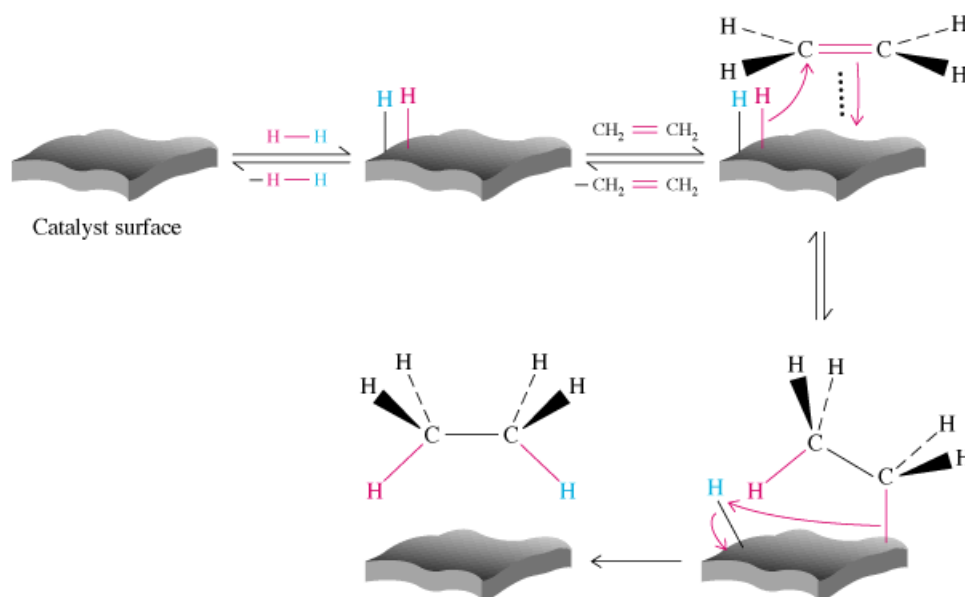
Die katalytische Hydrierung läuft auf der Oberfläche eines heterogenen Katalysators ab. Ohne Katalysator passiert nichts! Oft läuft die Hydrierung bei Normaldruck und Raumtemperatur ab.

**Wichtige Hydrierkatalysatoren:** Palladium auf Aktivkohle, Platin (wird als  $\text{PtO}_2$  eingesetzt), Nickel (fein verteilt im Raney-Nickel).

**Lösungsmittel:** Methanol, Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat

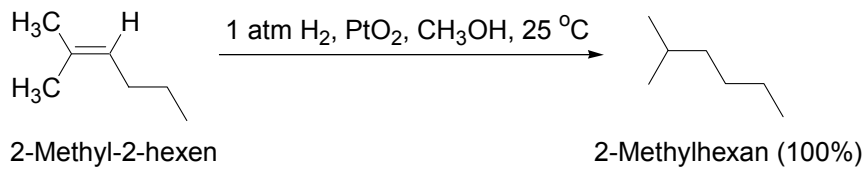
Die Hauptfunktion des Katalysators besteht in der Aktivierung des Wasserstoffs, wobei an die Metalloberfläche gebundene Wasserstoffatome entstehen.

**Abb.:** Rolle des Katalysators bei der katalytischen Hydrierung



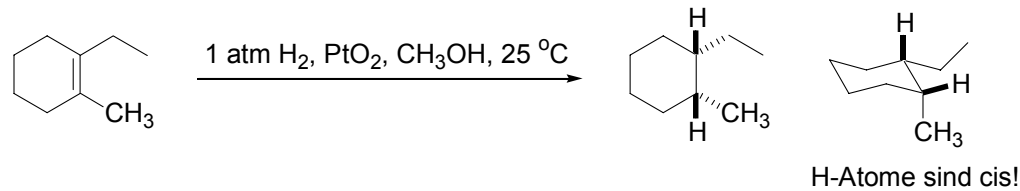


**Bsp.:**



Die Hydrierung ist **stereospezifisch**. Das heißt, die beiden H-Atome addieren sich an die gleiche Seite der Doppelbindung.

**Bsp.:** 1-Ethyl-2-methylcyclohexen gibt ausschließlich die *cis*-Verbindung (wohlgemerkt als Racemat)

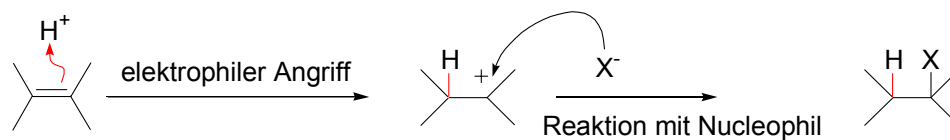


### Nucleophiler Charakter der $\pi$ -Bindung; Elektrophile Addition von H-X

Die Elektronenwolke ober- und unterhalb der Molekülebene ist polarisierbar und lässt sich mit elektrophilen Teilchen angreifen, ähnlich wie ein Lone-Pair in einer Lewis-Base. Halogene, H-X und andere Reagenzien können  $\pi$ -Bindungen angreifen. Diese Art von Additionen werden als **Elektrophile Addition** bezeichnet.

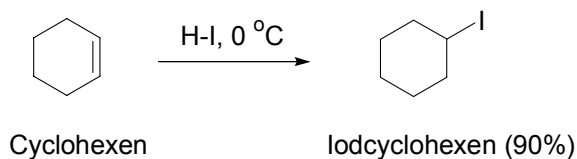
#### Angriff eines Protons

Das Proton einer starken Säure addiert sich an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Carbokations. Der Übergangszustand entspricht dem Deprotonierungsschritt der E1-Eliminierung. Das Carbokation kann mit einem nucleophilen Teilchen abgefangen werden.



Geht besonders gut, wenn die Bildung sekundärer und tertiärer Kationen möglich ist.

**Bsp.:**

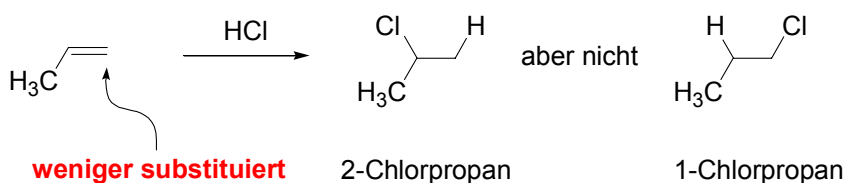


#### Regiochemie der Addition

Bei unsymmetrischen Alkenen erfolgt die Addition von H-X dergestalt, dass die stabileren Carbokationen durchlaufen werden (Markovnikoff-Regel)

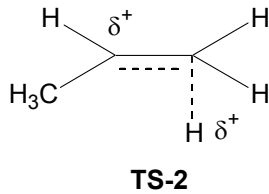
**Bsp.:**

#### Regioselektive Elektrophile Addition an Propen



**Markovnikoff-Regel:** das Proton addiert sich an das weniger substituierte C-Atom

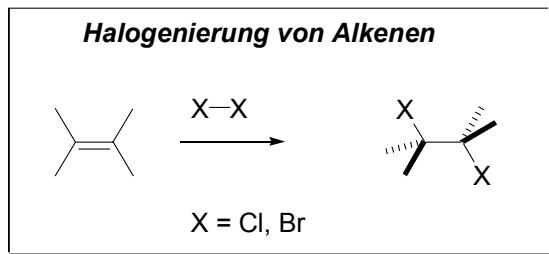
**Grund:** Der Übergangszustand, der zum sekundären Carbokation führt (TS-2) ist energetisch niedriger (der Übergangszustand ähnelt quasi dem sekundären Carbokation).



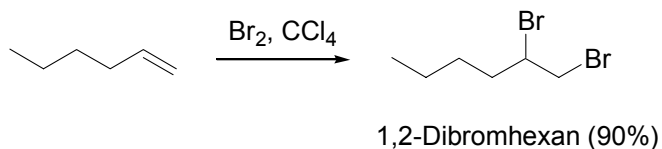
## Elektrophile Addition von Halogenen an Alkene

Zwar besitzen Halogene scheinbar kein elektrophiles Atom, doch können sie trotzdem Doppelbindungen im Sinne eines elektrophilen Angriffs angreifen. Fluor addiert explosionsartig, während Iod nicht addiert (Reaktion ist thermoneutral,  $\Delta H^0 = 0$ ).

Die Bromierung ist besonders leicht zu verfolgen, da die rot-braune Farbe von Brom bei Kontakt mit Alkenen unmittelbar verschwindet (wichtiger Test auf die Anwesenheit von Doppelbindungen).

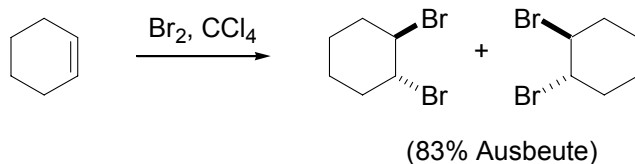


**Bsp.:**



## Die Bromierung von Alkenen verläuft über eine Anti-Addition

Umsetzung von Cyclohexen mit Brom ergibt ausschließlich *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (als Racemat).



## Cyclische Bromonium-Ionen erklären die *anti*-Selektivität

Die Br-Br-Bindung ist leicht polarisierbar. Das heißt, die nucleophile  $\pi$ -Bindung kann ein Ende des Brom-Moleküls angreifen, wobei das zweite Brom als Bromid ( $Br^-$ ) verdrängt wird. Zunächst würde man ein Carbokation erwarten, doch wäre dies nicht mit dem *anti*-Produkt vereinbar. Ein  $Br^+$  überbrückt in Form eines **Bromonium-Ions** die beiden C-Atome der ursprünglichen Doppelbindung. Diese cyclische Struktur ist relativ starr und sie kann vom Bromid nur von der anderen Seite angegriffen werden (ähnlich wie die nucleophile Öffnung eines Oxacyclopropans).

### Nucleophile Öffnung eines cyclischen Bromonium-Ions

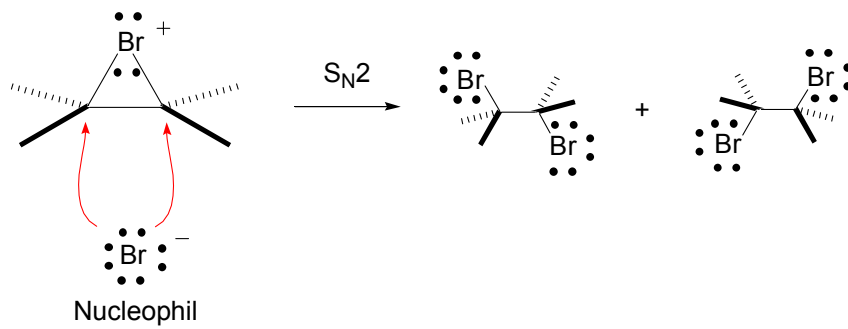
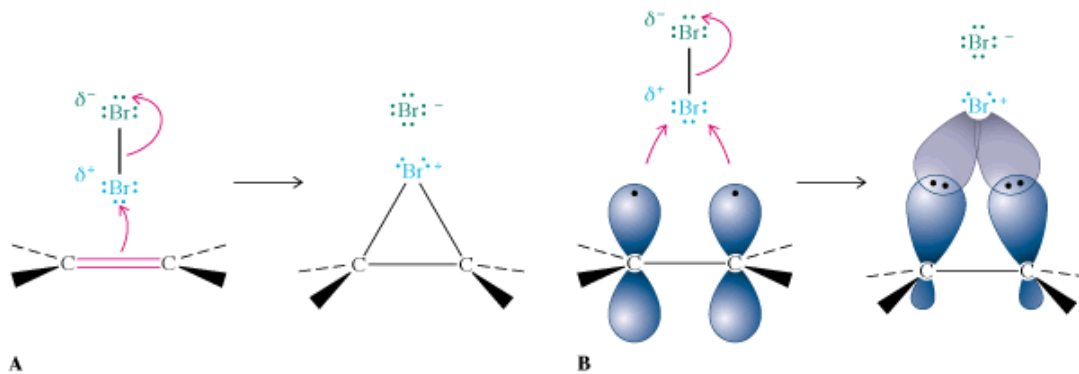


Abb.: Bildung eines cyclischen Bromoniumions



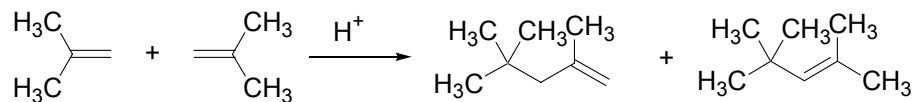
### Polymerisation von Alkenen

Alkene können miteinander reagieren, allerdings nur in Gegenwart einer Säure, Base, eines Radikals oder eines Übergangmetallkatalysators. Die Monomere können zu Dimeren, Trimeren, Oligomeren (oligo, griechisch, wenige, klein), oder Polymeren reagieren. Letztere sind von großer industrieller Bedeutung.

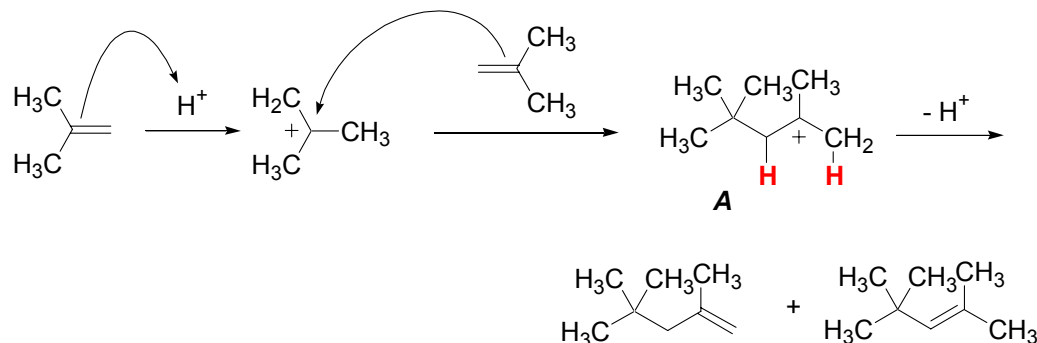
#### Carbokationen können $\pi$ -Bindungen angreifen

Behandlung von 2-Methylpropen mit heißer Schwefelsäure ergibt die beiden Dimere 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten. Zunächst bildet sich ein Carbokation, welches mit einem anderen Alken reagieren kann. Abschließend kommt es zur Deprotonierung.

#### Dimerisierung von 2-Methylpropen



Mechanismus



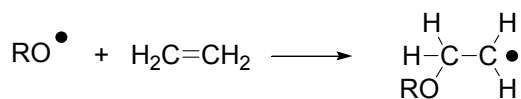
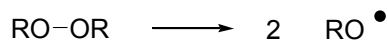
Im Prinzip kann das intermediäre Kation A von einem weiteren 2-Methylpropen-Molekül angegriffen werden. Dies passiert bei höheren Temperaturen unter Bildung von Poly(2-methylpropen) = Polyisobutylen. Diese Art der Polymerisation nennt man **kationische Polymerisation**.

### Radikalische Polymerisation

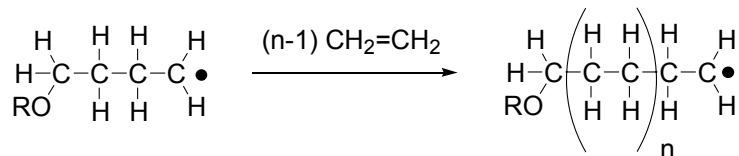
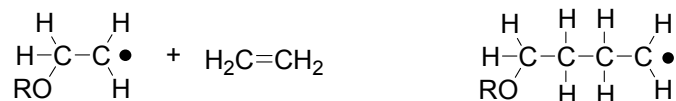
In Gegenwart eines organischen Peroxyds und bei hohem Druck lässt sich Ethen zu Polyethylen polymerisieren. Die Reaktion verläuft über Radikalzwischenstufen. Der Peroxydinitiator spaltet zu zwei **Alkoxyradikalen**, die durch Addition an die Doppelbindung die Polymerisation starten. Das gebildete **Alkylradikal** addiert sich an die Doppelbindung eines weiteren Alkens und so weiter.

#### Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Ethen

##### Initiierung

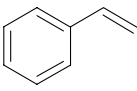



##### Kettenfortpflanzung



Die Termination der Kette kann durch Dimerisierung, Disproportionierung des Radikals oder andere Radikalabfangreaktionen erfolgen.

Tabelle: Häufige Polymere aus Alkenen

Monomer	Struktur	Polymer	Struktur	Verwendung
Ethen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyethylen	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{---}$	Plastikbeutel, Behälter
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Poly(vinylchlorid) (PVC)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ Cl	Rohre, Vinylfasern
Tetrafluorethen	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflon	$\text{---}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{---}$	Teflonpfannen
Ethenylbenzol (Styrol)		Polystyrol	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ 	Schaumpackungsmaterial
Propennitril	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{N} \end{array}$	Orlon	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ CN	Kleidung, Synthetische Fasern
Methyl 2-methylpropenoat (Methyl methacrylat)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	Plexiglas	$\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_n\text{---}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	stoßfeste Verkleidungen (anionische Polymerisation)
2-Methylpropen (Isobutylen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Elastol	$\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_n\text{---}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Aufsaugen von Ölverschmutzungen (kationische Polymerisation)

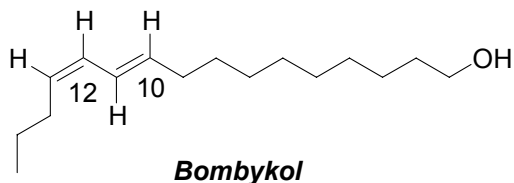
**Polyethylen:** Verzweigung von Ketten erfolgt durch H-Abstraktion an einer wachsenden Kette. Das entstehende Radikal kann dann eine neue Kette starten. Verzweigungspunkte enthalten ein tertiäres C-Atom. Das Molekulargewicht einer Kette beträgt typischerweise 1.000.000.

**Polyvinylchlorid:** Wird durch radikalische Polymerisation gemacht. Die Addition eines Radikals an die Doppelbindung erfolgt ausschließlich an das unsubstituierte Ende, da das Radikalzentrum neben dem Chlor relativ stabil ist. PVC ist normalerweise sehr hart, daher wird es durch die Zugabe von Estern (Weichmacher) biegsam gemacht. Das elastische Material wird in Gartenschläuchen oder Infusionsschläuchen etc. verwendet. Patienten, die Infusionen bekommen, enthalten große Mengen des Weichmachers.

## Alkene in der Natur

Alkene findet man recht häufig in der Natur. Eine Gruppe von Alkenen sind die *Insektenpheromone* (hormon, griechisch, stimulieren). Pheromone sind chemische Substanzen, die für die Kommunikation zwischen Spezies benutzt werden. Man unterscheidet Sexual-, Alarm-, Pfad- und Verteidigungspheromone. Sehr oft hängt die spezifische Aktivität eines Pheromons stark von der Konfiguration von Doppelbindungen oder auch der absoluten Konfiguration (*R* oder *S*) von chiralen Zentren ab.

**Bsp.:** Das Sexualpheromon für den männlichen Seidenspinner, 10-*trans*-12-*cis*-Hexadecadien-1-ol (Bombykol) ist 10 Milliarden mal aktiver als das 10-*cis*-12-*trans*-Isomer. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Butenandt in Tübingen.



## Alkine

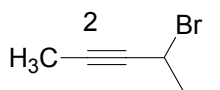
Alkine enthalten eine **C-C-Dreifachbindung**. Polyacetylen, welches durch Polymerisation von Ethin entsteht, kann zu elektrisch leitfähigen Folien und Batterien verarbeitet werden. Ethin besitzt ebenfalls einen hohen Energiegehalt und wird zum Schweißen benutzt. Da Alkine zwei  $\pi$ -Bindungen enthalten, ist die Reaktivität mit der von C-C-Doppelbindungen vergleichbar. Beispielsweise sind Alkine quasi elektronenreich und lassen sich mit Elektrophilen angreifen.

### Nomenklatur

Allgemeine Formel:  $C_nH_{2n-2}$ , wie für Cycloalkene

IUPAC: Endung **-in**

Trivialnamen: Acetylene



4-Brom-2-hexin

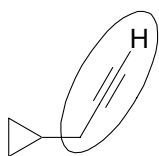


Butin



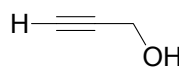
Ethin (Acetylen)

Substituenten mit Dreifachbindungen sind Alkynyl-Reste (z.B. ethynyl).



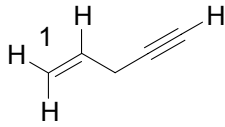
2-Propynylcyclopropan

Propynyl-Rest

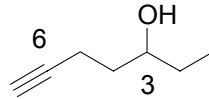


2-Propin-1-ol (Propargylalkohol)

**Weitere Beispiele:**

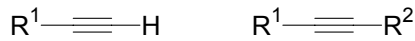


1-Penten-4-in (Doppelbindung hat höhere Priorität), ein **Enin**



6-Heptin-1-ol (OH mit höherer Priorität)

Man unterscheidet terminale und innere Alkine:



terminales Alkin      inneres Alkin

## Eigenschaften und Bindung in Alkinen

**Siedepunkte** sind ähnlich denen von Alkenen und Alkanen gleicher Kettenlänge. Ethin ist insofern ungewöhnlich als es bei Normaldruck keinen Siedepunkt aufweist. Es sublimiert bei  $-84^\circ\text{C}$  (fest zu gasförmig).

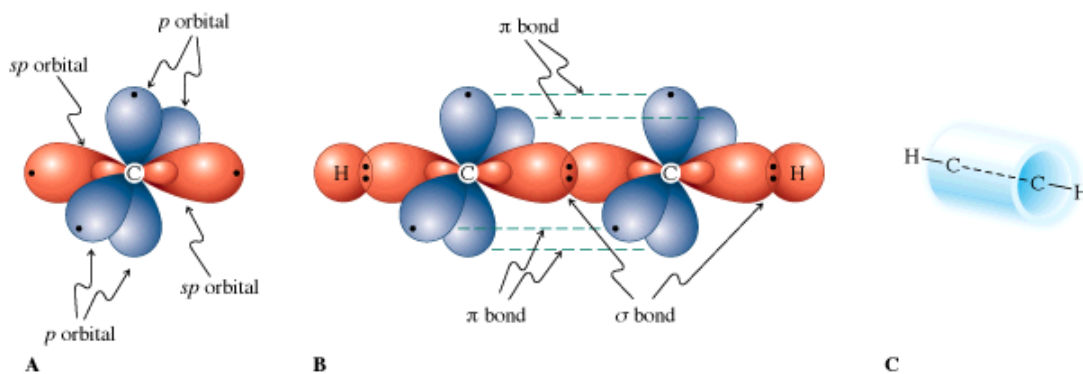
Alkin	Siedepunkt [ $^\circ\text{C}$ ]
Propin	-23.2
1-Butin	8.1
2-Butin	27.0

Alkine können leicht polymerisieren, oft sogar sehr heftig. Ethin explodiert unter Druck, kann aber in Druckgasflaschen, die Aceton enthalten, gefahrlos transportiert werden.

### Ethin ist linear und hat ein kurze C-C-Bindung

C-Atome sind **sp-hybridisiert**. Eines der Hybridorbitale an jedem C überlappt mit Wasserstoff, das andere bildet die  $\sigma$ -Bindung aus. Die senkrecht stehenden p-AO überlappen unter Bildung von 2 senkrecht aufeinander stehenden  $\pi$ -Bindungen. Da die  $\pi$ -Bindungen vergleichsweise diffus sind, ähnelt die Elektronenverteilung in der Dreifachbindung einer zylindrischen Wolke. Als Konsequenz der Hybridisierung und der beiden  $\pi$ -Bindungen ist die Dreifachbindung recht stark:  $958 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Abb.:** Molekülorbitaldarstellung der Dreifachbindung



Wie bei Alkenen sind jedoch die Alkin- $\pi$ -Bindungen schwächer als die  $\sigma$ -Komponente. Die C-H-Bindungsstärke (homolytische Spaltung) ist ebenfalls substantiell: C-H (Ethin) =  $548 \text{ kJ mol}^{-1}$  [vgl. C-H ( $\text{CH}_4$ ) =  $439 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**Grund:** höherer s-Anteil als bei  $\text{sp}^3$ )]. Eine weitere Konsequenz der sp-Hybridisierung ist die kurze C-H-Bindung (106.1 pm).

	$\text{H} \equiv \text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \backslash / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / \backslash \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
$\Delta H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>958</b>	<b>724</b>	<b>376</b>
	234		348

Alkine sind normalerweise linear (Bindungswinkel = 180 °). Die C-C-Bindungslänge beträgt **120 pm**.

### Terminale Alkine sind relativ acide

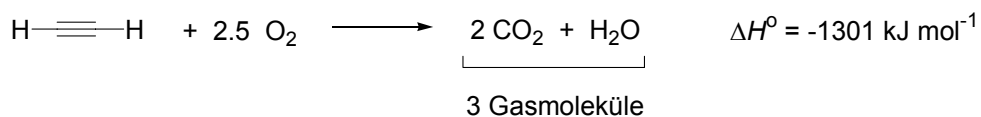
Elektronen in s-Orbitalen werden stärker vom Kern angezogen als Elektronen in p-Orbitalen. Als Konsequenz wird ein Atom mit Hybrid-Orbital hohen s-Charakters (z.B. sp 50% s-Anteil) etwas **elektronegativer** sein, als ein gleiches Atom, welches Hybrid-Orbitale mit geringerem s-Anteil besitzt. Der hohe s-Charakter im C-Atom von terminalen Acetylenen macht diese stärker acide als Alkene und Alkane.

<i>Relative Aciditäten von Alkanen, Alkenen und Alkinen</i>			
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \backslash / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / \backslash \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{H} \equiv \text{H}$
	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
<b>pK<sub>a</sub></b>	50	44	<b>25</b>
	kann mit starken Basen deprotoniert werden! (LM: Ether, THF)		

Diese Eigenschaft ist sehr nützlich zum Aufbau von Molekülen, da die entsprechenden Anionen mit Elektrophilen umgesetzt werden können.

### Alkine besitzen hohen Energiegehalt

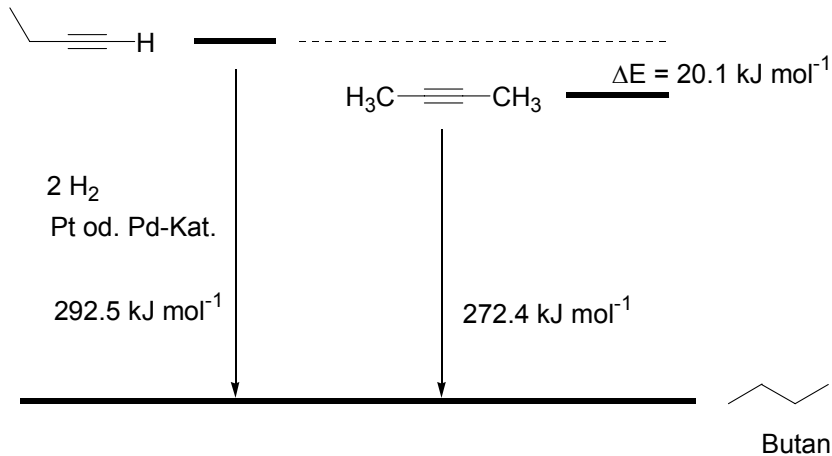
Die Verbrennung von Acetylen setzt eine große Menge Energie frei, die auf relativ wenige Moleküle verteilt wird. Daher lässt sich eine hohe Flammtemperatur erreichen. Ein Schweißbrenner, der mit Acetylen betrieben wird erreicht ca. 2500 °C.



**Zum Vergleich:** Bei der Verbrennung von Propan entsteht mehr Energie aber diese wird auf 7 Produktmoleküle verteilt.

### Interne Alkine sind stabiler

Messung der Hydrierwärmern von Butin-Isomeren

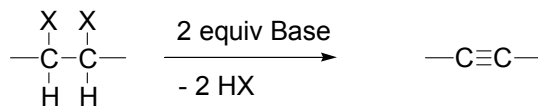


Der stabilisierende Effekt beruht auf **Hyperkonjugation** (cf. C-Radikale)

### Darstellung von Alkinen durch doppelte Eliminierung

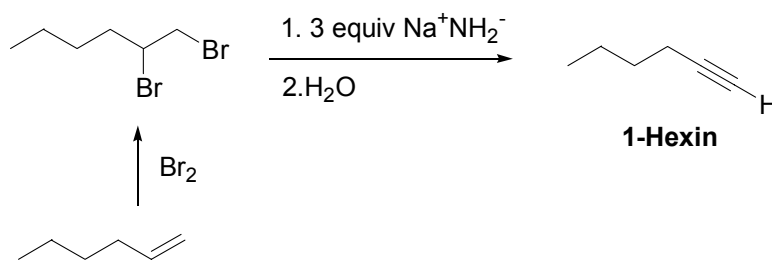
Alkene können beispielsweise durch E2-Eliminierung aus Halogenalkanen dargestellt werden. Die Übertragung dieses Prinzips auf die Bildung von 2  $\pi$ -Bindungen führt zu Dihalogenenalkanen als Ausgangsstoffe. Das heißt, **doppelte Eliminierung** von H-X sollte eine Dreifachbindung generieren.

#### Doppelte Eliminierung an Dihalogenenalkanen



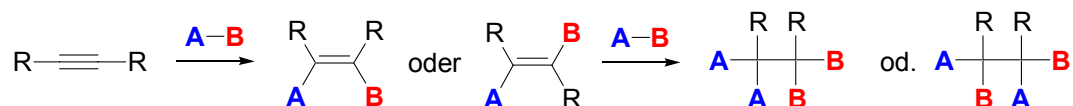
#### vicinales Dihalogenenalkan

In der Tat erhält man bei der Umsetzung von 1,2-Dibromhexan, welches man sehr leicht aus dem Alken erhält, mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak 1-Hexin. Die Eliminierung läuft über Alkenylhalide als Zwischenprodukt.



### Reduktion von Alkinen: Relative Reaktivität der zwei $\pi$ -Bindungen

In vielerlei Hinsicht verhalten sich Alkine wie Alkene, mit dem Unterschied, dass sie zwei  $\pi$ -Bindungen aufweisen. Das heißt, Alkine können Additionsreaktionen, wie zum Beispiel Hydrierungen und elektrophile Angriffe eingehen. Denkbar sind mono- und di-Addition.

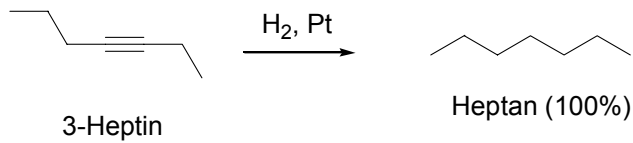


### Cis-Alkene aus Alkinen durch katalytische Hydrierung

Unter Bedingungen, unter denen Alkene hydriert werden, erhält man aus Alkinen ebenfalls Alkane. Typischerweise werden Platin oder Palladium auf Kohle als Katalysatoren verwendet. Im Prinzip können daher ausgehend von Ethin durch doppelte Alkylierung und Hydrierung beliebige Alkane synthetisiert werden.



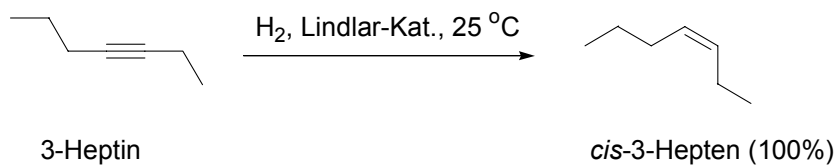
### Vollständige Hydrierung von Alkinen



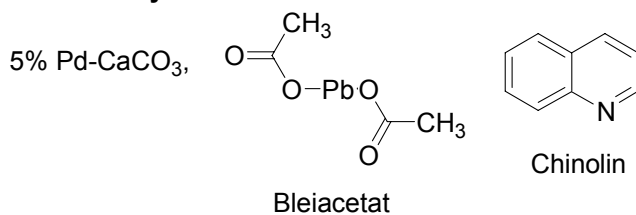
Die Hydrierung ist ein stufenweiser Prozess, der über das Alken läuft. Mit gebremsten Katalysatoren, wie zum Beispiel dem **Lindlar-Katalysator** wird, sofern man die Hydrierung rechtzeitig stoppt, nur die erste  $\pi$ -Bindung hydriert. Man erhält so stereospezifisch die *cis*-Alkene (Addition von  $\text{H}_2$  ist ein *syn*-Prozess).

**Lindlar:** Palladium, welches auf Calciumcarbonat gefällt wird und danach mit Chinolin und Bleiacetat behandelt wird. Die Oberfläche des Metalls wird dadurch weniger aktiv.

### Hydrierung mit dem Lindlar-Katalysator



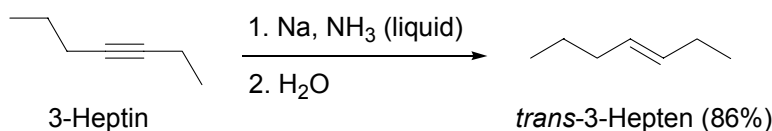
#### Lindlar-Katalysator:



### *Trans*-Alkene aus Alkinen durch Ein-Elektronenreduktion

Verwendet man Natrium in flüssigem Ammoniak zur Reduktion von Alkinen erhält man *trans*-Alkene.

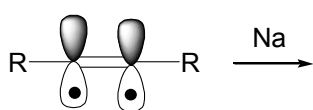
**Bsp.:**



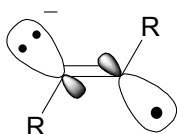
**Mechanismus:** Im ersten Schritt nimmt das  $\pi$ -System ein Elektron unter Bildung eines **Radikalanions** auf. Das Anion wird vom Ammoniak protoniert, wodurch ein **Alkenylradikal** entsteht. Mit einem weiteren Elektron (aus dem Natrium) bildet sich ein **Alkenylanion**. Protonierung gibt das Produkt-Alken. Die *trans*-Stereochemie wird in den ersten beiden Schritten fixiert, da die Reduktion zum sterisch weniger gehinderten *trans*-**Alkenylradikal** führt. Unter den Reaktionsbedingungen ( $-33^\circ\text{C}$ ), ist der zweite Elektronentransferschritt schneller als die Isomerisierung des Radikals.

### Reduktion von Alkinen durch Natrium in flüssigem Ammoniak

**1** Elektronentransfer

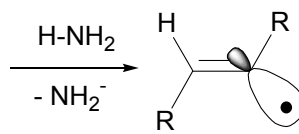


das Elektron wird in das leere  $\pi^*$ -Orbital der  $\pi$ -Bindung gebracht



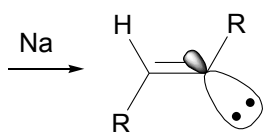
**Alkin-Radikalanion**

**2** Protonierung



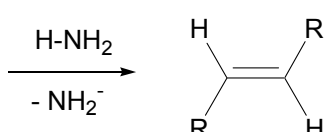
**Alkenylradikal**

**3** Elektronentransfer



**Alkenylanion**

**4** Protonierung

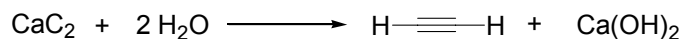
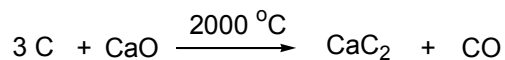


**trans-Alken**

### Ethin als Industrielles Ausgangsmaterial

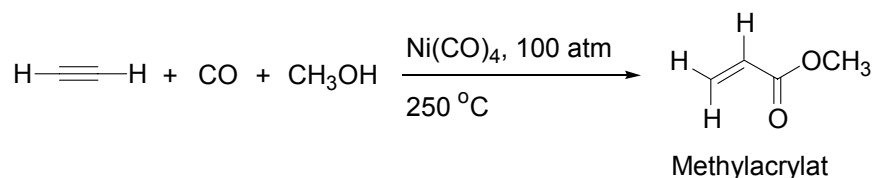
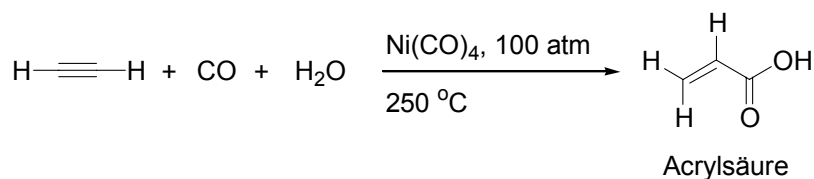
**Früher:** Ethin war wichtiger Ausgangsstoff. Heute: Ethen, Propen, Butadien etc. aus Erdöl. Alternative zum Öl: Kohle.

Ethin kann direkt aus Kohle erhalten werden! Zunächst wird Calciumcarbid dargestellt, welches mit Wasser zu Ethin hydrolysiert wird.

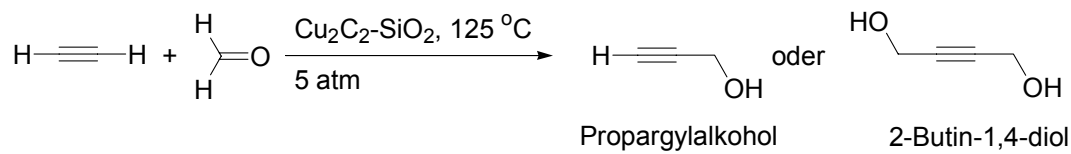


Die Chemie von Ethin wurde vor allem von der BASF zwischen 1930 und 1940 entwickelt. Unter Druck wurde das Ethin mit CO, Carbonylverbindungen, Alkoholen und Säuren umgesetzt, wodurch nützliche Ausgangsstoffe erhalten werden konnten.

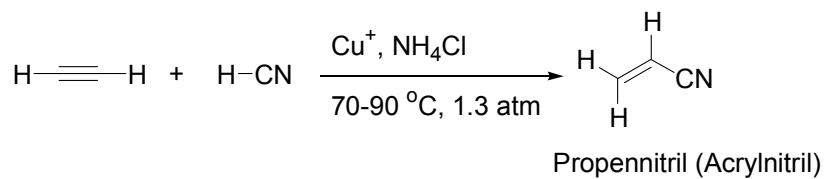
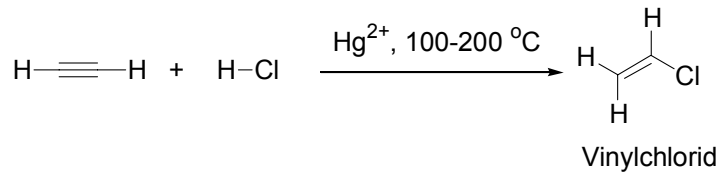
**Bsp.:** Nickel-katalysierte Addition von Kohlenmonoxid und Wasser gibt Acrylsäure. Eine ähnliche Reaktion ist mit Alkoholen möglich, wobei die entsprechenden Ester gebildet werden. Diese lassen sich zu Polyacrylaten polymerisieren (Ersatz für Gummi).



Die Addition von Formaldehyd an Ethin ist mit Kupferacetylid als Katalysator möglich. Die resultierenden Produkte sind nützliche synthetische Intermediate (**Bsp.:** Butindiol lässt sich durch Hydrierung zum 1,4-Butandiol und dann in THF umwandeln).



Von großer Bedeutung sind ferner Additionsreaktionen an die Dreifachbindung unter Ausbildung bestimmter Alkene. Die Addition von HCl gibt Vinylchlorid, während die Addition von HCN Acrylnitril ergibt. Diese werden zu Acrylfasern polymerisiert.



### Alkine in der Natur

Zwar sind Alkine in der Natur nicht sehr häufig, doch gibt es durchaus Naturstoffe mit Dreifachbindungen. Eines der bekanntesten Beispiele ist **Dehydromatricariaester**, eine Verbindung die in Kamillentee enthalten ist.

