



chemie-master.de -
Website für den Chemieunterricht

Organische Chemie I

EINFÜHRUNG ORGAN. CHEMIE - ALKANE - ALKENE - ALKINE
BEGLEITMATERIAL ZUM LEHRGANG ORGANISCHE CHEMIE I DES
WISSENTRAININGS CHEMIE



KATHRIN BRCIC KOSTIC

24. SEPTEMBER 2009

<http://www.chemie-master.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Der Weg zur Formel	9
1.1	Die Geschichte der Organischen Chemie	9
1.2	Die Sonderstellung des Kohlenstoffatoms	10
1.3	Der Weg zur Formel einer organischen Verbindung	10
1.3.1	Qualitative Elementaranalyse	11
1.3.2	Quantitative Elementaranalyse	13
1.3.3	Bestimmung der molaren Masse	15
1.3.4	Isomerie und Strukturformel	17
2	Alkane	21
2.1	Das Methan - der einfachste Kohlenwasserstoff	21
2.2	Das Tetraedermodell des Methans	21
2.3	Homologe Reihe der Alkane	23
2.4	Isomerie der Alkane	24
2.5	Eigenschaften der Alkane	25
2.5.1	Physikalische Eigenschaften	25
2.5.2	Chemische Eigenschaften	26
2.6	Benennung der Alkane	26
2.7	Cycloalkane	27
2.8	Halogenalkane	27
3	Alkene	31
3.1	Das Ethen - einfachster Vertreter der Alkene	31
3.2	Strukturmodell des Ethens	31
3.3	Elektronenkonfiguration des Ethens	32
3.4	σ -Bindung und π -Bindung	32
3.5	Die homologe Reihe der Alkene	33
3.6	Isomere der Alkene	33
3.7	Die Benennung der Alkene	35
3.8	Eigenschaften der Alkene	35
3.8.1	Nachweis der Doppelbindung	35
3.8.2	Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition	36
3.8.3	cis-trans-Isomerie	37
3.9	Diene und Polyene	39

4 Alkine	41
4.1 Das Ethin - einfachster Vertreter der Alkine	41
4.2 Strukturmodell des Ethins	41
4.3 Die C≡C-Dreifachbindung	42
4.4 Die homologe Reihe der Alkine	42
4.5 Eigenschaften der Alkine	44
4.6 Elektrophile Additionsreaktionen der Alkine	44
4.6.1 Hydrohalogenierung von Alkinen	46

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zwei mögliche Strukturformeln von Ethanol	18
1.2	Reaktion von Natrium in Ethanol	18
2.1	2D- und 3D-Strukturformel von Methan	21
2.2	C-Atom im Grundzustand	22
2.3	Angeregtes C-Atom	22
2.4	sp ³ -hybridisiertes C-Atom	22
2.5	Tetraedermodelle des Methan	23
2.6	Ethan	23
2.7	Propan	23
2.8	Butan	23
2.9	n-Butan	25
2.10	2-Methylpropan	25
2.11	3-Ethyl-2,2,5-trimethylhexan	27
2.12	Cyclopropan	27
2.13	C ₄ H ₈	27
2.14	C ₅ H ₁₀	27
2.15	C ₆ H ₁₂	27
2.16	Entstehung der Halogenradikale	28
2.17	Bildung des Alkylradikals	28
2.18	Bildung des Halogenalkans	28
2.19	Abbruchreaktionen	29
3.1	2D- und 3D-Strukturformel von Ethen	31
3.2	Angeregtes C-Atom	32
3.3	sp ² -hybridisiertes C-Atom	32
3.4	Propen	33
3.5	1-Buten	33
3.6	Drei isomere Alkenverbindungen von C ₄ H ₈	33
3.7	Entfärbung von Bromwasser	36
3.8	Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition - 1. Teilschritt	36
3.9	Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition - 2. Teilschritt	37
3.10	Freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung	38
3.11	Behinderung der freien Drehbarkeit um die C=C-Bindung	38
3.12	Zwei isomere Verbindungen von 1,2-Dichlorethen	38
3.13	1,3-Butadien	39

Abbildungsverzeichnis

4.1	2D- und 3D-Strukturformel von Ethin	41
4.2	Angeregtes C-Atom	42
4.3	sp-hybridisiertes C-Atom	42
4.4	Propin	42
4.5	1-Butin	42
4.6	Entstehung eines elektrophilen Halogenonium-Ions	45
4.7	Bildung von trans-Dihalogenalkanen	45
4.8	Halogenierung eines Enins	46
4.9	Zweifache Bromierung von 2-Butin	46
4.10	Hydrohalogenierung von Propin	46
4.11	Hydrohalogenierung von 2-Brompropen	47

Tabellenverzeichnis

1.1	Eigenschaften von Ethanol und Dimethylether	19
2.1	Die homologe Reihe der Alkane	24
3.1	Die homologe Reihe der Alkene	34
3.2	Eigenschaften der cis-trans-Isomere	39
4.1	Die homologe Reihe der Alkine	43

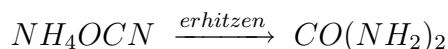
1 Der Weg zur Formel

1.1 Die Geschichte der Organischen Chemie

CARL WILHELM SCHEELE (1742 - 1786, Apotheker und Chemiker) widmete sich Mitte des 18. Jahrhunderts der Isolierung von Stoffen aus lebenden Organismen (tierische und pflanzliche Produkte). Es gelang ihm jedoch nicht solche Verbindungen künstlich herzustellen. Daraus entstand die Vorstellung, dass diese Verbindungen der belebten Natur nur mit Hilfe der sogenannten *vis vitalis* (**Lebenskraft**) hergestellt werden können.

JÖNS JACOB BERZELIUS (1779 - 1848, Professor für Chemie in Stockholm) schlug 1807 vor, die kohlenstoffhaltigen Verbindungen der lebenden Organismen *organische Verbindungen* zu nennen und sie so von den Stoffen der unbelebten Natur, welche er *anorganische Verbindungen* nannte, abzugrenzen.

Anfang des 19. Jahrhunderts (1828) gelang es FRIEDRICH WÖHLER (1800 - 1882, Professor der Chemie in Berlin und Göttingen), Harnstoff, einen typisch organischen Stoff, aus einer anorganischen Substanz, dem Ammoniumcyanat, zu synthetisieren.



Hierdurch widerlegte Wöhler die Ansichten der **Vitalisten**¹ und bewies, dass organische Verbindungen auch künstlich hergestellt werden können.

Heute versteht man unter ORGANISCHER CHEMIE die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Lediglich das Element Kohlenstoff, die Kohlenstoffoxide und -carbide, Kohlensäure und die Carbonate werden der anorganischen Chemie zugeordnet.

Es sind mehr als **19 Millionen**² Kohlenstoffverbindungen bekannt. Das sind mehr als von allen anderen Elementen zusammen (ca. 600.000). Trotzdem steht Kohlenstoff - in der Liste der häufigsten Elemente in der Erdkruste - nur an 13. Stelle. Ein Großteil des Kohlenstoffs liegt dabei als Kalkstein gebunden vor. Da Carbonate der anorganischen Chemie zugeschrieben werden, kommt es, dass nur 1 Millionstel des auf der Erde vorkommenden Kohlenstoffs als organische Verbindung vorliegt.

¹Anhänger der Lehre des Vitalismus, dessen Theorie besagt, dass organische Stoffe nur in lebenden Organismen produziert werden können, da nur sie die nötige *Lebenskraft* besitzen.

²Stand 2008

1.2 Die Sonderstellung des Kohlenstoffatoms

Kohlenstoff steht im PSE in der **2. Periode** und der **IV. Hauptgruppe**. Er steht also genau in der Mitte zwischen zwei Edelgasen. Das bedeutet auch, dass das Kohlenstoffatom auf seinem äußersten Energieniveau **vier Valenzelektronen** besitzt und somit vier Bindungen mit anderen Atomen eingehen kann.

Um Edelgaskonfiguration zu erlangen müsste, das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen abgeben oder aufnehmen. Zur Bildung dieser C^{4+} - oder C^{4-} -Ionen muss sehr viel Energie aufgewendet werden, daher geht das Kohlenstoffatom überwiegend **Atombindungen** mit anderen Atomen ein. Weil es in der 2. Periode steht, hält es die Oktettregel streng ein, man sagt auch es ist **ausgesprochen vierbindig** und hat einen elektroneutralen Charakter.

Die wichtigste Besonderheit im Verhalten der Kohlenstoffatome besteht nun darin, dass sie sich in den Molekülen **praktisch unbegrenzt zu Ketten, Ringen, Netzen oder dreidimensionalen Gerüsten** verbinden können. Dabei entstehen **C-C-(Einfach-) Bindungen**, welche bei Raumtemperatur sehr stabil sind. Das heißt, man benötigt eine sehr hohe Aktivierungsenergie, um die C-C-Bindung zur Reaktion zu bringen (347 kJ/mol). Man sagt auch, die Bindungen sind **kinetisch inert**. Der Grund hierfür ist eine günstige Ladungsverteilung und die geringe Atomgröße³.

Kohlenstoffatome besitzen auch die besondere Fähigkeit untereinander **Mehrfachbindungen** auszubilden, wobei **C=C-Doppelbindungen** oder **C≡C-Dreifachbindungen** entstehen können.

In die Kohlenstoffverbindungen können ebenso **Fremdatome**, wie Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder Halogenatome eingebunden werden und viele Kohlenstoffverbindungen können, trotz gleicher Summenformel, unterschiedliche Atomanordnungen aufweisen. Diese Erscheinung wird auch als **Isomerie** bezeichnet.

1.3 Der Weg zur Formel einer organischen Verbindung

Eine organische Verbindung ist **eindeutig** durch ihre **Strukturformel** gekennzeichnet. Daher ist die Ermittlung der Struktur eine der wichtigsten Aufgaben bei der Untersuchung organischer Verbindungen. Es ist jedoch meist ein weiter Weg von der Reindarstellung einer Verbindung bis zur Aufklärung ihrer Struktur. Man gliedert diese Strukturaufklärung deshalb in die folgenden vier Abschnitte:

1. Qualitative Elementaranalyse
2. Quantitative Elementaranalyse
3. Bestimmung der molaren Masse
4. Strukturformel und Isomerie

³Atomradius: 77 pm

1.3.1 Qualitative Elementaranalyse

Bei der qualitativen Analyse stellt der Chemiker die Frage:

Was ist drin?

Er versucht also die Elemente zu ermitteln, die am **Aufbau** der Verbindung beteiligt sind. Dabei gibt es für jedes Element spezifische Nachweisreaktionen.

Kohlenstoffverbindungen erkennt man oft daran, dass sie beim Verbrennen rußen oder sie verkohlen beim Erhitzen. Diese Eigenschaft ist aber kein allgemeiner Nachweis für Kohlenstoff. Die zu untersuchende Substanz wird mit Luftsauerstoff verbrannt und die entstandenen Gase werden in Kalkwasser geleitet.

Viele **stickstoffhaltige Verbindungen** zersetzen sich beim Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge. Dabei entsteht Ammoniak, ein leicht flüchtiges Gas, das sich sehr gut in Wasser löst (ca. 700 L NH₃ in 1 L Wasser) und dabei mit diesem eine ammoniakalische Lösung ergibt.

Beim Erhitzen von **schwefelhaltigen Stoffen** bildet sich Schwefelwasserstoff. Dieser reagiert mit Bleiacetat oder Bleinitrat zu schwarzem Bleisulfid.

Erhitzt man in der Brennerflamme einen **halogenhaltigen Kohlenwasserstoff** mit Kupfer(II)-oxid, entsteht ein leicht flüchtiges Kupferhalogenid, das eine grüne Flammenfärbung zeigt. Diesen Nachweis nennt man auch **Beilsteinprobe**.

Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff

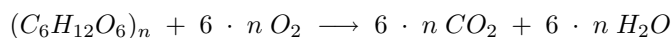
VERSUCH:

Versuchsdurchführung:

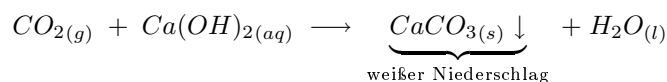
In einem Reagenzglas wird etwas Mehl oder Puddingpulver erhitzt. Die entstehenden Gase werden über ein Gasableitungsrohr in ein mit Kalkwasser gefülltes Reagenzglas geleitet. Nach dem Erhitzen gibt man einige Körnchen weißes Kupfersulfat zu dem Kondensat im Reagenzglas.

Versuchsauswertung:

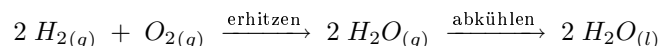
Durch das Erhitzen des Mehls wird die Stärke im Mehl gespalten. Dabei entsteht Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Das Kohlenstoffdioxid wird in Kalkwasser geleitet und durch dessen Trübung nachgewiesen.



Nach dem Erhitzen kann man bei dieser Oxidation auch Wasserstoff nachweisen, ein Element das in nahezu jeder organischen Verbindung enthalten ist. Es kondensiert als Wasser am kühleren Glas des Reagenzglases.



Nachweis von Stickstoff

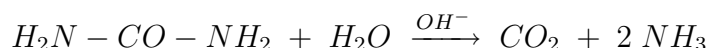
VERSUCH:

Versuchsdurchführung:

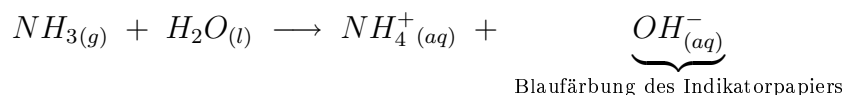
Ein Spatel Harnstoff wird mit 2 mL konzentrierter Natronlauge versetzt und erhitzt. Dann hält man ein angefeuchtetes Indikatorpapier über die Reagenzglasöffnung.

Versuchsauswertung:

Der Harnstoff wird mit dem Wasser in der Natronlauge und der Verwendung des Hydroxid-Ions zu Kohlenstoffdioxid und Ammoniak umgewandelt. Der Ammoniak bewirkt eine Blaufärbung des Indikatorpapiers, was auf einen pH-Wert von 10 (alkalisch) schließen lässt.



Viele stickstoffhaltige Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge. Dabei entsteht Ammoniak, ein leicht flüchtiges Gas, das sich sehr gut in Wasser löst (ca. 700 L in 1 L Wasser) und dabei mit diesem eine ammoniakalische Lösung ergibt.



Nachweis von Schwefel

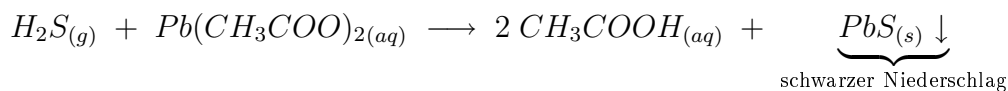
VERSUCH:

Versuchsdurchführung:

Man erhitzt in einem Reagenzglas einige Federn oder ein Stück Schafwolle. In die entstandenen Dämpfe am oberen Ende des Reagenzglases hält man ein Bleiacetatpapier (oder ein mit Bleinitrat oder Bleiacetat getränktes Filterpapier).

Versuchsauswertung:

Beim Erhitzen von schwefelhaltigen organischen Verbindungen bildet sich Schwefelwasserstoff. Dieser reagiert mit den Blei-Ionen aus dem Bleiacetat zu schwarzem Bleisulfid, wodurch das Papier geschwärzt wird.



Beilsteinprobe

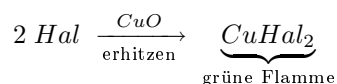
VERSUCH:

Versuchsdurchführung:

Ein Kupferspatel oder Kupferblech wird über dem Gasbrenner bis zur Rotglut erhitzt, bis keine Flammenfärbung mehr zu erkennen ist. Dann wird der Spatel mit der Stoffprobe (PVC) behaftet und in die Brennerflamme gehalten.

Versuchsauswertung:

Erhitzt man in der Brennerflamme einen halogenhaltigen Kohlenwasserstoff mit Kupfer(II)-oxid, so entsteht ein leicht flüchtiges Kupferhalogenid, das eine grüne Flammenfärbung zeigt.



1.3.2 Quantitative Elementaranalyse

Bei der quantitativen Analyse wird der prozentuale Anteil eines jeden Elements bestimmt, das in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist. Es stellt sich also die Frage:

Wie viel ist drin?

Aus der prozentualen Zusammensetzung, oder auch dem Massenanteil, einer Substanz lässt sich ihre *Verhältnisformel* oder auch *empirische Formel* berechnen.

Die *Atomzahlverhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff* in einer Verbindung bestimmt man auch heute noch mittels der Verbrennungsanalyse. Dieses Verfahren geht auf *Justus von Liebig* (1803 - 1873) zurück. Hierbei wird eine genau abgewogene Menge einer zu analysierenden Substanz an glühendem Kupfer(II)-oxid verbrannt. Dabei gehen Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlenstoffdioxid und Wasser über. Der Wasserdampf wird an vorher abgewogenem Calciumchlorid (oder Magnesiumperchlorat) und das Kohlenstoffdioxid an Natriumhydroxid oder Natronkalk absorbiert.



Danach wiegt man die Absorptionsgefäße ein zweites Mal und erhält aus der Massenzunahme die gebildeten Mengen an Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Den *Sauerstoffanteil* einer Verbindung bestimmt man meist *indirekt*.

- 100% -⁴ prozentualen Anteil aller anderen Elemente der Substanz
- Masse der Analysesubstanz -⁵ Masse aller anderen Elemente der Substanz

⁴minus - Das Rechenzeichen

⁵minus - Das Rechenzeichen

1 Der Weg zur Formel

Man kann den Sauerstoffgehalt jedoch auch **direkt** bestimmen, indem die Substanz im Kohlenstoffüberschuss zu Kohlenstoffmonooxid verbrannt wird und dieses anschließend mittels Iod(V)-oxid zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird.

Es gibt zwei Wege um die **Verhältnisformel** einer Verbindung zu berechnen. Entweder wird der **prozentuale Anteil** eines jeden Elements berechnet oder dessen **Stoffmengenanteil**.

Die Verhältnisformel gibt nur das Zahlenverhältnis der Atome in einem Molekül an, nicht aber die Anzahl der vorhandenen Atome.

Es gibt mehrere Verbindungen mit unterschiedlicher Atomanzahl im Molekül, die die gleiche Verhältnisformel aufweisen. Zum Beispiel haben CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ das Atomzahlverhältnis $\text{N}_\text{C}:\text{N}_\text{H}:\text{N}_\text{O} = 1:2:1$, also die Verhältnisformel $\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_1$.

Die Anzahl der Atome in einem Molekül wird erst durch die **Summenformel** (oder **Molekularformel**) angegeben. Um diese ermitteln zu können, benötigt man noch die **molare Masse** bzw. **Molmasse** der Verbindung.

Sind bei einer quantitativen Analyse die prozentualen Anteile jedes Elements einer Verbindung berechnet worden, so erhält man die Koeffizienten der Verhältnisformel durch Division der prozentualen Anteile durch die jeweiligen Atommassenzahlen.

BEISPIEL:

$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \hat{=} \text{Verhältnisformel}$

$$\frac{w(\text{C})}{m_A(\text{C})} = x_1 \qquad \frac{w(\text{H})}{m_A(\text{H})} = y_1 \qquad \frac{w(\text{O})}{m_A(\text{O})} = z_1$$

Die Koeffizienten der Verhältnisformel sollen immer möglichst kleine, ganze Zahlen sein. Es bietet sich also an, durch die kleinste erhaltene Zahl zu teilen, um einen Koeffizienten auf 1 zu bringen.

Sei nun $z_1 < y_1 < x_1$:

$$\frac{z_1}{z_1} = 1 = z \qquad \frac{y_1}{z_1} = y_2 \qquad \frac{x_1}{z_1} = x_2$$

y_2 und x_2 werden auf ganze Zahlen gerundet:

$$y_2 \approx y \qquad x_2 \approx x \qquad z = 1 \qquad \Rightarrow \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$$

Aber Achtung!

Nicht immer lässt sich ein Koeffizient auf 1 bringen:

$$\text{C}_{2,99}\text{H}_{7,01}\text{O}_{3,03} \quad | : 2,99 \quad \Rightarrow \quad \text{C}_1\text{H}_{2,34}\text{O}_{1,01}$$

Die Verhältnisse **2,99 : 7,01 : 3,03** sind schon sehr nahe an den ganzen Zahlen und können so auf **3 : 7 : 3** gerundet werden. Teilt man jedoch durch die kleinste Zahl (2,99) erhält man die Verhältnisse **1 : 2,34 : 1,01**. 2,34 sollte jedoch nicht auf 2 abgerundet werden.

1.3.3 Bestimmung der molaren Masse

Zur Bestimmung der molaren Masse gibt es verschiedene Methoden.

Die einfachste Art der Bestimmung bezieht sich auf die Tatsache, dass die molare Masse eines Stoffes dem Zahlenwert der Atom- bzw. Molekülmasse entspricht und so mit Hilfe des Periodensystems oder einer Atommassentabelle ermittelt werden kann.

Die Atom- bzw. Molekülmasse hat die Einheit u .

BEISPIEL:

$$m_M(\text{NaOH}) = m_A(\text{Na}) + m_A(\text{O}) + m_A(\text{H}) = 23 u + 16 u + 1 u = 40 u$$

Die molare Masse entspricht nur dem **Zahlenwert** der Atom- bzw. Molekülmasse und hat die Einheit g/mol .

$$m_M(\text{NaOH}) \hat{=} M(\text{NaOH}) = 40 g/mol$$

Es gibt aber auch verschiedene physikalische Methoden zur Ermittlung der molaren Masse. Hier sei auf die Messung der Gefrierpunktserniedrigung bzw. der Siedepunkterhöhung hingewiesen und auf die Messung der Dampfdichte einer leicht flüchtigen Substanz. Eine weitere, besonders genaue, Methode zur Bestimmung der molaren Masse ist die Massenspektrometrie. Diese Art ist allerdings apparativ sehr aufwendig.

Kennt man von einer Substanz nur die Verhältnisformel, nicht aber die Summenformel, so kann man die molare Masse nicht durch bloße Addition der Atommassen errechnen. Zum Beispiel haben CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ die gleiche Verhältnisformel $\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_1$. Die molare Masse von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ist jedoch 6 mal so groß wie die von CH_2O .

Die molare Masse eines Gases lässt sich mit Hilfe seiner **Dampfdichte** bestimmen. Diese Methode lässt sich auch bei Flüssigkeiten verwenden, die bei *relativ* niedriger Temperatur sieden und sich dabei nicht zersetzen. Hier kann die molare Masse mit der Formel (1.1) bestimmt werden.

$$M(X) = \frac{m(X) \cdot R \cdot T}{p \cdot V} \cdot 1000 \quad (1.1)$$

$M \hat{=}$ Masse der Substanz in Gramm

$R \hat{=}$ Gaskonstante ($8,3143 J/(mol \cdot K)$)

$T \hat{=}$ Temperatur in Kelvin

$p \hat{=}$ Druck in Newton pro Quadratmeter

Normdruck $\hat{=}$ $1013 hPa = 101300 N/m^2$

$V \hat{=}$ Volumen in Liter

Hat man nun die molare Masse einer Substanz bestimmt, kann man mit Hilfe der bekannten Verhältnisformel die Summenformel oder Molekularformel ermitteln.

1 Der Weg zur Formel

BEISPIEL:

- | | | |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Bekannt: | • $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ | • Verhältnisformel: $C_1H_2O_1$ |
| | • $M(H) = 1 \text{ g/mol}$ | • $M(X) = 60 \text{ g/mol}$ |
| | • $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ | |

Rechnung:

$$1 \cdot M(C) + 2 \cdot M(H) + 1 \cdot M(O) = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 30 \text{ g/mol}$$

$$30 \text{ g/mol} \cdot 2 \hat{=} (C_1H_2O_1) \cdot 2 \hat{=} (C_2H_4O_2) \hat{=} 60 \text{ g/mol} \hat{=} M(X)$$

Ist die zu untersuchende Substanz weder gasförmig noch leicht verdampfbar, lässt sich die molare Masse durch eine Messung der **Gefrierpunktserniedrigung** oder **Siedepunktserhöhung** bestimmen. Diese Methode beruht auf dem **Raoult'schen Gesetz**, was besagt dass die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen proportional der Anzahl der Mole ist, die in einem Lösungsmittel gelöst sind.

Demnach ist die Gefrierpunktserniedrigung nur abhängig von der Teilchenzahl der gelösten Substanz, aber nicht abhängig von der Art der Teilchen. Zum Beispiel haben eine Harnstoff- und eine Glucoselösung gleicher Stoffmengenkonzentration den gleichen Siedepunkt, also auch die gleiche Siedepunktserhöhung.

Grund für die Gefrierpunktserniedrigung ist die Tatsache, dass die Moleküle der gelösten Substanz die Bildung eines Molekülgitters der Lösungsmittelmoleküle erschwert. Die Kristallisation ist behindert. Ebenso wird auch die Verdampfung eines Lösungsmittels durch die Moleküle der gelösten Substanz erschwert. Daher siedet die Lösung bei einer höheren Temperatur als das reine Lösungsmittel.

Die molare Masse einer Substanz kann man bestimmen, wenn man die **molale** (auf ein Volumen von 1 kg bezogen) **Gefrierpunktserniedrigung** oder **Siedepunktserhöhung** für ein bestimmtes Lösungsmittel kennt. Dabei verwendet man die Formel (1.2).

$$M(X) = \frac{m(X) \cdot k}{m(\text{Lömi}) \cdot \Delta T} \cdot 1000 \quad (1.2)$$

$M(X)$ $\hat{=}$ Masse der Substanz in Gramm

$m(X)$ $\hat{=}$ Masse der gelösten Substanz in Gramm

$m(\text{Lömi})$ $\hat{=}$ Masse des Lösungsmittels in Gramm

k $\hat{=}$ kryoskopische Konstante (k_G) oder ebullioskopische Konstante (k_S)

ΔT $\hat{=}$ Gefrierpunktserniedrigung (ΔT_G) oder Siedepunktserhöhung (ΔT_S)

Die Konstante **k** hat für jedes Lösungsmittel einen **charakteristischen Wert**. Dieser Wert ist unabhängig von der gelösten Substanz. **k gibt an, um wie viel Grad der**

Gefrier- bzw. Siedepunkt sinkt bzw. steigt, wenn N_A Teilchen in 1 kg Lösungsmittel gelöst sind. Dabei wird k_G die **molale Gefrierpunktserniedrigung**, oder auch **kryoskopische Konstante**, und k_S die **molale Siedepunktserhöhung**, oder auch **ebullioskopische Konstante**, genannt.

1.3.4 Isomerie und Strukturformel

Die Summenformel gibt die Anzahl der Atome in einem Molekül an, nicht aber wie die Atome aneinander gebunden sind. Erst die Strukturformel (auch Konstitutionsformel oder Valenzstrichformel genannt) gibt an, wie die Atome in einem Molekül miteinander verknüpft sind.

Es gibt zwei Möglichkeiten um die Strukturformel einer Verbindung zu ermitteln.

1. Bei der **chemischen Methode** wird die zu untersuchende Substanz verschiedenen chemischen Reaktionen unterworfen. Dabei besitzen die evtl. vorhandenen funktionellen Gruppen eines Moleküls auch charakteristische Reaktionen, wodurch sie identifiziert werden können. Danach kann die Substanz durch weitere Reaktionen in kleinere Moleküle überführt (*abgebaut*) werden, die dann durch ihre chemischen oder physikalischen Eigenschaften identifiziert werden können. Durch Rekonstruktion kann dann auf die Struktur der ursprünglichen Substanz geschlossen werden. Den Abschluss des Strukturbeweises bildet die Synthese des unbekanntes Stoffes.
2. Die **physikalischen Methoden** der Strukturaufklärung sind relativ *junge* Verfahren. Dazu gehören
 - die Massenspektroskopie,
 - IR- und UV-Spektroskopie,
 - NMR- (Kernresonanz-) und Elektronenspinresonanzspektroskopie und
 - Röntgenstrukturanalyse.

Diese besitzen den Vorteil, dass man nur geringe Mengen der unbekanntes Substanz untersucht und dass, abgesehen von der Massenspektroskopie, die Verbindung nicht zerstört wird. Außerdem nehmen diese Verfahren nicht so viel Zeit in Anspruch wie die chemische Methode.

Ein Beispiel für die **chemische Methode**

Durch eine qualitative und quantitative Elementaranalyse sowie durch eine Dampfdichtemessung von Ethanol wurde die Summenformel $C_2H_6O_1$ ermittelt. Für diese Summenformel können zwei Strukturformeln aufgestellt werden, wenn man berücksichtigt, dass C-Atome **vierbindig**, H-Atome **einbindig** und O-Atome **zweibindig** sind (siehe Abb. 1.1).

Welche dieser beiden Formeln ist nun die Strukturformel von Ethanol?

1 Der Weg zur Formel



Abbildung 1.1: Zwei mögliche Strukturformeln von Ethanol

Wenn man für die gleiche Summenformel verschiedene Strukturformeln aufstellen kann, so nennt man diese Verbindungen Isomere. Die Erscheinung bezeichnet man als Isomerie.

VERSUCH:

Versuchsdurchführung:

Zu etwa 10 ml Ethanol gibt man ein Stück Natrium.

1. Das entstandene Gas wird aufgefangen und die Knallgasprobe durchgeführt.
2. Die entstandene Lösung wird auf elektrische Leitfähigkeit überprüft.
3. Anschließend lässt man die Lösung verdunsten.

Versuchsbeobachtungen und Auswertung:

1. Die Knallgasprobe ist positiv. Es liegt also nahe, dass Wasserstoff entstanden ist.
2. Die entstandene Lösung leitet den Strom. In der Lösung sind also Natrium- und Ethanolat-Ionen entstanden. Infolge ihres Aufbaus aus geladenen Teilchen leiten Ionenverbindungen den elektrischen Strom.
3. Nach dem Verdunsten der Lösung kann man einen salzartigen Rückstand erkennen. Dies deutet auf die Entstehung von Natriumethanolat hin.

Die Reaktion mit Ethanol deutet auf die 1. Strukturformel (siehe Abb. 1.1) hin, da diese, wie Wasser auch, eine polare Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung besitzt. Während der Reaktion entstehen Natrium- und Ethanolat-Ionen, die den Strom leiten und zusammen ein Salz namens Natriumethanolat bilden (siehe Abb. 1.2).

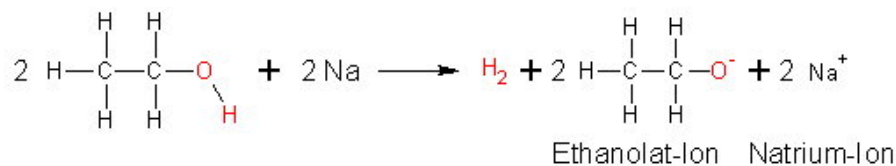


Abbildung 1.2: Reaktion von Natrium in Ethanol

Ethanol und Dimethylether besitzen die gleiche Summenformel. *Sie unterscheiden sich jedoch in der Anordnung der Atome im Molekül.* Sie besitzen unterschiedliche Valenzstrichformeln. Man bezeichnet diese Verbindungen auch als **Konstitutionsisomere** (von constituere (lat.) = zusammensetzen).

Isomere Verbindungen unterscheiden sich aber nicht nur in ihrem Molekülaufbau, sondern auch in ihrem **chemischen** und **physikalischen Verhalten** (siehe Tab. 1.1).

1.3 Der Weg zur Formel einer organischen Verbindung

Name	Ethanol	Dimethylether
Schmelz- und Siedetemperatur	-114,2 °C / 78,4 °C	-138 °C / -23 °C
Löslichkeit in Wasser	In jedem Verhältnis mit Wasser mischbar	In 100 g Wasser lassen sich 8 g Dimethylether lösen.
Reaktion mit Natrium	Reagiert unter Wasserstoffbildung	Reagiert nicht mit Natrium
Valenzstrichformeln	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $

Tabelle 1.1: Eigenschaften von Ethanol und Dimethylether

2 Alkane

2.1 Das Methan - der einfachste Kohlenwasserstoff

Alkane sind *gesättigte Kohlenwasserstoffe*. Das heißt die Moleküle bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, die ausschließlich über C-C- (und C-H-) *Einfachbindungen* miteinander verknüpft sind. Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das *Methan*. Er besteht aus einem Kohlenstoffatom, welches mit vier Wasserstoffatomen verbunden ist. Die Summenformel lautet CH_4 , die Strukturformel siehe Abb. 2.1.

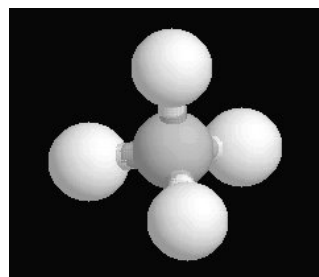
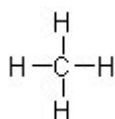
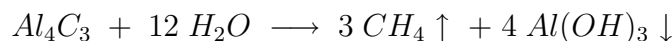


Abbildung 2.1: 2D- und 3D-Strukturformel von Methan

Methan kommt in der Natur hauptsächlich im *Erdgas* vor. Es entsteht bei der bakteriellen Zersetzung von Pflanzenresten unter Luftabschluss.

Im Labor gewinnt man Methan durch die Reaktion von Aluminiumcarbid (Al_4C_3) mit Wasser.



Eine Molmassenbestimmung von Methan ergibt den Wert 16 g/mol . Eine qualitative Analyse bestätigt die Vermutung, dass Methan aus einem Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen aufgebaut ist.

2.2 Das Tetraedermodell des Methans

Das Kohlenstoffatom hat im *Grundzustand* (C_0) die folgende Elektronenkonfiguration (siehe Abb. 2.2). Nach dieser können nur die *zwei* einfach besetzten *2p-Orbitale mit den 1s-Orbitalen von Wasserstoff überlappen* und Atombindungen ausbilden. Man würde also eine Verbindung mit der Formel CH_2 erwarten. Das Kohlenstoffatom ist in organischen Verbindungen jedoch vierbindig. Um diese *Vierbindigkeit* zu erreichen, muss dem Kohlenstoffatom im Grundzustand Energie zugeführt werden, damit es *vier*

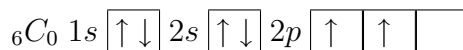


Abbildung 2.2: C-Atom im Grundzustand

einfach besetzte Orbitale ausbildet. Diese Energie E_A wird als *Aktivierungs-* oder *Anregungsenergie* bezeichnet.

Bei dem Kohlenstoffatom wird ein Elektron aus dem 2s-Elektronenpaar durch *Spinentkopplung* in das energiereichere leere 2p_z-Orbital angehoben. In diesem *angeregten Zustand* besitzt das Kohlenstoffatom vier einfach besetzte Orbitale (siehe Abb. 2.3), und könnte so *vier Atombindungen* mit Wasserstoffatomen ausbilden. Diese vier Bin-

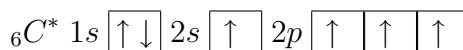


Abbildung 2.3: Angeregtes C-Atom

dungen wären jedoch *nicht gleichwertig*. Zwischen dem s-Orbital und den p-Orbitalen gäbe es Unterschiede bei der *Energiedifferenz* und bei den *verschiedenen Überlappungsgraden* zwischen den Orbitalen des Kohlenstoffatoms und den Orbitalen der Bindungspartner (Wasserstoffatome).

Im Methanmolekül sind jedoch alle vier Bindungen völlig gleichwertig. Linus Pauling (1901 - 1994, US-amerikanischer Nobelpreisträger) entwickelte die Vorstellung, dass das *2s-Orbital* und die *drei 2p-Orbitale im angeregten Zustand vier energetisch völlig gleichwertige (neue) Orbitale bilden* (siehe Abb. 2.4). Diese werden als *sp³-Hybridorbitale* oder *q-Orbitale* bezeichnet.

Abbildung 2.4: sp³-hybridisiertes C-Atom

Im Schwerpunkt dieser sp³-Hybridorbitale sitzt der Kern des Kohlenstoffatoms und die Orbitale selber erstrecken sich räumlich in die Ecken eines regulären Tetraeders.

Jeder *Bindungswinkel* einer H-C-H-Bindung beträgt *109° 28'* und die *Bindungslänge* einer C-H-Bindung beträgt *107 pm*.

Die Kombination der s- und p-Orbitale nennt man *Hybridisierung* oder *Bastardisierung*.

Die *q-Orbitale können besser als die reinen s- und p-Orbitale mit anderen*

Orbitalen überlappen, da sie weiter in den Raum hinein reichen und so besonders tief in die Ladungswolken der Bindungspartner eindringen können.

Das Methanmolekül besitzt die Struktur eines regulären Tetraeders. Das Kohlenstoffatom befindet sich im Schwerpunkt, die Wasserstoffatome an den Ecken (siehe Abb. 2.5).



Abbildung 2.5: Tetraedermodele des Methan

2.3 Homologe Reihe der Alkane

Entzieht man dem Methan ein Wasserstoffatom, erhält man ein sogenanntes $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{H}$ **Methylradikal**. Dieses ist gekennzeichnet durch ein **ungepaartes Elektron**.

Ersetzt man dann ein Wasserstoffatom des Methanmoleküls durch dieses Alkylradikal, entsteht ein Kohlenwasserstoff mit zwei C-Atomen und sechs H-Atomen (siehe Abb. 2.6). Die Kohlenstoffatome sind durch eine Einfachbindung miteinander verbunden. Man sagt daher auch, dass es ein gesättigter Kohlenwasserstoff, also ein Alkan ist. Dieses heißt Ethan. Wiederholt man das Ersetzen eines H-Atoms des Ethanmoleküls durch ein Methylradikal, so entsteht ein weiteres Alkan mit drei C-Atomen und acht H-Atomen. Es heißt Propan (siehe Abb. 2.7). Wiederholt man diesen Vorgang, entsteht das Butanmolekül mit vier C-Atomen und zehn H-Atomen (siehe Abb. 2.8).

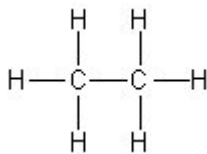


Abbildung 2.6: Ethan

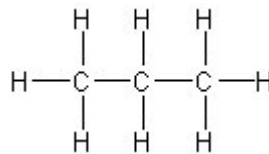


Abbildung 2.7: Propan

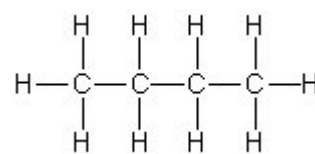
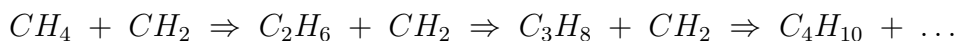


Abbildung 2.8: Butan

Vergleicht man die Summenformeln der Alkanmoleküle, so erkennt man, dass sich diese Moleküle jeweils nur um eine **CH_2 -Gruppe**, die so genannte **Methylengruppe**, unterscheiden.



Eine Reihe von Verbindungen, deren einzelne Glieder sich jeweils nur durch die Zahl der Methylengruppen voneinander unterscheiden, bezeichnet man

als *homologe Reihe*.

Die Reihe in der Methan, Ethan, Propan und Butan aufeinander folgen, nennt man *homologe Reihe der Alkane* (siehe Tab. 2.1). Diese besitzt die allgemeine Summenformel C_nH_{2n+2} .

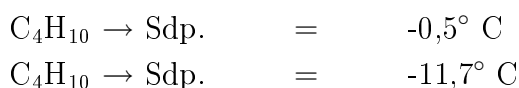
Ab dem Alkan Butan werden die Namen der Alkane von den *griechischen Zahlwörtern* abgeleitet und erhalten die Endung *-an*.

Name	Summenformel	Radikalname	Radikalformel
Methan	CH ₄	Methyl-	•CH ₃
Ethan	C ₂ H ₆	Ethyl-	•CH ₂ -CH ₃
Propan	C ₃ H ₈	Propyl-	•CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
Butan	C ₄ H ₁₀	Butyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₂ -CH ₃
Pentan	C ₅ H ₁₂	Pentyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₃ -CH ₃
Hexan	C ₆ H ₁₄	Hexyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₄ -CH ₃
Heptan	C ₇ H ₁₆	Heptyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₅ -CH ₃
Octan	C ₈ H ₁₈	Octyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₆ -CH ₃
Nonan	C ₉ H ₂₀	Nonyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₇ -CH ₃
Decan	C ₁₀ H ₂₂	Decyl-	•CH ₂ (-CH ₂) ₈ -CH ₃
...
gr. Zahl + -an	C_nH_{2n+2}	gr. Zahl + -yl	C_nH_{2n+1}

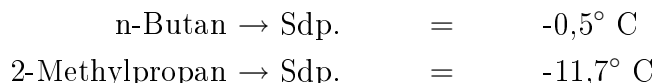
Tabelle 2.1: Die homologe Reihe der Alkane

2.4 Isomerie der Alkane

Sucht man in geeigneter Literatur nach dem Siedepunkt von Butan, also der Verbindung mit der Summenformel C₄H₁₀, so wird man zwei verschiedene Werte erhalten.



Sucht man in der CHEMIE-MASTER-Stoffdatenbank (<http://www.chemie-master.de/sdb>) nach den Daten der Summenformel C₄H₁₀, erhält man zwei verschiedene Namen.



Beide Verbindungen haben die *gleiche Anzahl von Atomen*. Sie unterscheiden sich

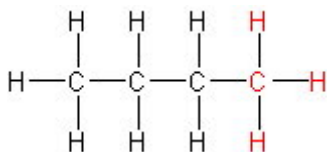


Abbildung 2.9: n-Butan

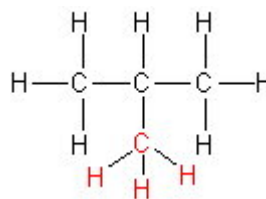


Abbildung 2.10: 2-Methylpropan

jedoch darin wie die Atome im Molekül miteinander verbunden sind. Sie besitzen **unterschiedliche Valenzstrichformeln** (siehe Abb. 2.9 und 2.10). Man bezeichnet diese Verbindungen auch als **Konstitutionsisomere**.

Isomere Verbindungen unterscheiden sich aber nicht nur in ihrem Molekülaufbau, sondern auch in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten.

n-Butan fügt sich in seinen physikalischen- und chemischen Eigenschaften nahtlos in die homologe Reihe der Alkane zwischen Propan und Pentan ein, wohingegen 2-Methylpropan (oder auch **iso-Butan**, kurz **i-Butan**) mit seinen physikalischen Eigenschaften aus der Reihe fällt.

Die homologe Reihe der Alkane besteht aus den Molekülen mit unverzweigten Kohlenstoffketten.

In der homologen Reihe der Alkane verhalten sich die einzelnen Verbindungen sehr ähnlich. Bedingt durch die ansteigende Molekülmasse bei steigender Kohlenstoffanzahl steigen auch die Schmelz- und Siedetemperaturen.

2.5 Eigenschaften der Alkane

2.5.1 Physikalische Eigenschaften

Wegen der **geringen Elektronegativitätsdifferenz** zwischen Kohlenstoff ($EN(C) = 2,5$) und Wasserstoff ($EN(H) = 2,1$) $\Delta EN = 0,4$ ist jede C-H-Bindung nur **schwach polar**. Die Partialladungen heben sich wegen der symmetrischen Anordnung der Atome im Molekül auf. Nach außen hin erscheint das Alkanmolekül unpolar.

Zwischen unpolaren Molekülen kommt es dennoch zu Wechselwirkungen, den **zwischenmolekularen Anziehungskräften**. Diese nennt man auch **van-der-Waals-** oder **Dispersionskräfte**. Hierbei handelt es sich um **Anziehungskräfte zwischen Elektronen und Kernen benachbarter Moleküle**.

Bedingt durch die größer werdende Oberfläche der Moleküle, steigen auch die zwischenmolekularen Anziehungskräfte. So kommt es, dass Methan bis Butan bei Zimmertemperatur gasförmig, Pentan bis Hexadecan flüssig und ab Heptadecan die Alkane fest sind. Ebenso steigen mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül auch die Schmelz- und Siedetemperaturen.

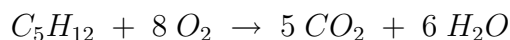
2.5.2 Chemische Eigenschaften

In polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, lösen sich die Alkane kaum, in unpolaren hingegen gut. Es gilt die Regel:

similia similibus solvuntur - *Ähnliches löst Ähnliches*

Man bezeichnet Alkane auch als *lipophil* (*fettfreundlich*) und *hydrophob* (*wasserfeindlich*).

Unter 100° C sind die Alkane wegen der relativ stabilen C-C- und C-H-Bindungen reaktionsträge. Führt man ihnen jedoch genügend Aktivierungsenergie zu, reagieren auch sie. Zum Beispiel verbrennen die Alkane in Sauerstoff nach Zufuhr einer Aktivierungsenergie stark exotherm.



2.6 Benennung der Alkane

Die Nomenklatur von chemischen Verbindungen erfolgt nach den Regeln der IUPAC (*I*nternational *U*nion of *P*ure and *A*ppplied *C*emistry).

Zunächst unterscheidet man zwischen unverzweigten und verzweigten Kohlenstoffketten. Die unverzweigten Kohlenwasserstoffe nennt man Alkane oder n-Alkane (normal-Alkane). Die verzweigten Kohlenwasserstoffe bezeichnet man als iso-Alkane oder kurz i-Alkane. Um diese eindeutig zu unterscheiden, gibt es nachfolgende Regeln:

1. Man sucht die **Hauptkette** des Moleküls. Das heißt die **längste** durchlaufende Kohlenstoffkette. Aus der Anzahl der C-Atome dieser Kette ergibt sich der **Stammname**. Dabei ist zu beachten, dass die längste Kohlenstoffkette auch um die Ecke laufen kann.
2. Man ermittelt die Namen der Seitenketten. Diese werden nach den **Alkylgruppen** benannt und vor den Stammnamen gesetzt. Existieren verschiedene Alkylgruppen, so werden diese **alphabetisch geordnet**.
3. Man ermittelt die **Anzahl der Alkylgruppen**. Vor den Namen der jeweiligen Seitenkette wird als Vorsilbe das entsprechende griechische Zahlwort geschrieben (2 $\hat{=}$ di, 3 $\hat{=}$ tri, 4 $\hat{=}$ tetra,...).
4. Man gibt die **Stellung der Seitenkette** im Molekül an, also an welchem C-Atom der Hauptkette die Seitenkette gebunden ist. Die Nummerierung der C-Atome beginnt immer an dem Ende, das der Verzweigung am nächsten ist. Vor den Namen der Seitenkette wird die Nummer des C-Atoms geschrieben, an dem die Seitenkette hängt.

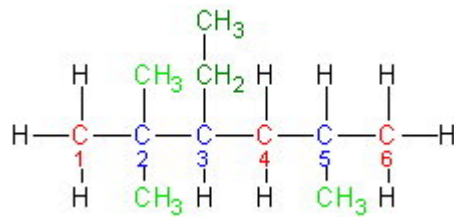


Abbildung 2.11: 3-Ethyl-2,2,5-trimethylhexan

2.7 Cycloalkane

Ein besonderes Verhalten des Kohlenstoffatoms bildet die Möglichkeit der **Ringbildung**. Verbindungen, die neben Kohlenstoffringen nur **C-C-Einfachbindungen** und C-H-Bindungen enthalten, bezeichnet man als **Cycloalkane**. Das einfachste Cycloalkan ist das **Cyclopropan** mit der Summenformel **C₃H₆** und der Valenzstrichformel laut Abb. 2.12.

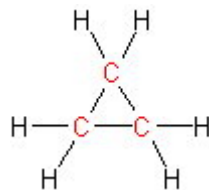
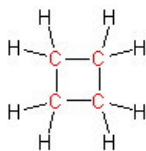
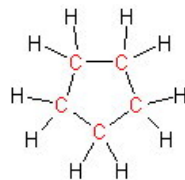
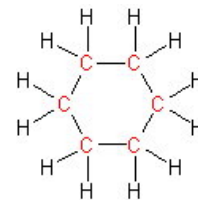


Abbildung 2.12: Cyclopropan

In der homologen Reihe der Cycloalkane folgen nun das **Cyclobutan** (siehe Abb. 2.13), **Cyclopentan** (siehe Abb. 2.14) und **Cyclohexan** (siehe Abb. 2.15).

Abbildung 2.13: C₄H₈Abbildung 2.14: C₅H₁₀Abbildung 2.15: C₆H₁₂

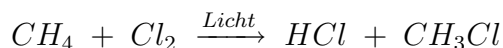
Anhand der ersten vier Glieder der homologen Reihe der Cycloalkane kann man eine allgemeine Summenformel **C_nH_{2n}** erkennen.

2.8 Halogenalkane

Alkane sind reaktionsträge Verbindungen, trotzdem reagieren sie mit Halogenen zu Halogenalkanen. Hierbei werden Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs durch Halogenatome **ersetzt**. Man spricht deshalb von einer **Substitutionsreaktion**.

2 Alkane

Fluor, das reaktionsfähigste Halogen, reagiert schon bei Zimmertemperatur mit den Alkanen. Chlor und Brom hingegen benötigen eine Aktivierungsenergie in Form von Licht. Man spricht hier auch von einer **fotchemischen Reaktion**.



Diese Reaktionsgleichung gibt nur die Edukte und Produkte der Reaktion an. Will man hingegen den Ablauf der Reaktion mit den Zwischenprodukten wiedergeben, so muss man auf den **Reaktionsmechanismus** zurückgreifen.

Als Reaktionsgleichung sei hier die Chlorierung von Methan gewählt. Diese Substitutionsreaktion gliedert sich in drei Teilschritte:

1. Startreaktion:

Das Halogenmolekül absorbiert Licht. Dabei wird das Halogenmolekül homolytisch gespalten. Es entstehen Halogenradikale (siehe Abb: 2.16).

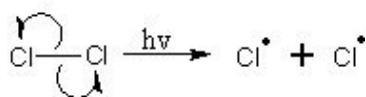


Abbildung 2.16: Entstehung der Halogenradikale

2. Kettenreaktion:

- i) Stößt ein Halogenradikal mit einem Alkanmolekül zusammen, wird eine C-H-Bindung homolytisch gespalten. Es entsteht ein Halogenwasserstoff und ein Alkylradikal (siehe Abb: 2.17).

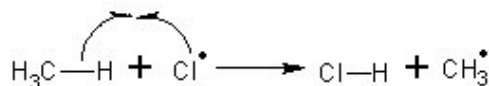


Abbildung 2.17: Bildung des Alkylradikals

- ii) Das Alkylradikal ist sehr reaktionsfähig und reagiert in der Nähe eines Halogenmoleküls unter der Bildung eines Halogenalkans (siehe Abb: 2.18) und eines Halogenradikals.



Abbildung 2.18: Bildung des Halogenalkans

3. Abbruchreaktionen:

Stoßen zwei Radikale aufeinander (siehe Abb. 2.19) und reagieren, so bricht die Kettenreaktion ab.

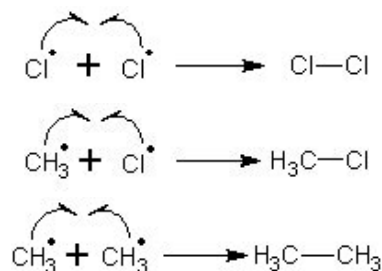
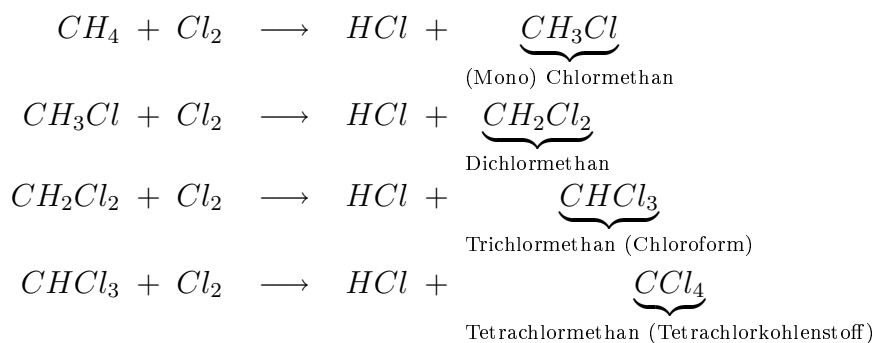


Abbildung 2.19: Abbruchreaktionen

Bei dieser Art von Substitutionsreaktion treten als Zwischenprodukte Radikale auf. Daher bezeichnet man diese Reaktion auch als *radikalische Substitution*.

Während der Kettenreaktion ist die Reaktion nicht auf eine Substitution am Alkanmolekül beschränkt. An einem Alkan können *mehrfach Substitutionen* stattfinden.

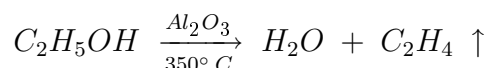


Allgemein heißen diese Verbindungen *Derivate* (*Abkömmlinge*). In diesem speziellen Fall sind es *Chlorderivate des Methans*.

3 Alkene

3.1 Das Ethen - einfachster Vertreter der Alkene

Erhitzt man mit Ethanol durchfeuchteten Sand über Aluminiumoxid, so entsteht ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch.



Eine Strukturermittlung ergibt eine C-H-Bindungslänge von 107 pm und C-C-Bindungslänge von 134 pm. Die Bindungswinkel betragen 120° und alle Atome des Moleküls liegen in einer Ebene. Beachtet man die Vierbindigkeit von Kohlenstoff und die Einbindigkeit von Wasserstoff, so folgt daraus die Strukturformel siehe Abb. 3.1. Diese Verbindung mit der Summenformel C_2H_4 heißt **Ethen**.

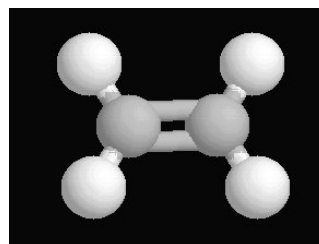
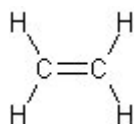


Abbildung 3.1: 2D- und 3D-Strukturformel von Ethen

Da Ethen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besteht, ist es, wie die Alkane auch, ein Kohlenwasserstoff. Jedoch sind die C-Atome im Ethen durch eine sogenannte **C=C-Doppelbindung** miteinander verknüpft. Hierbei sind die Kohlenstoffatome **nicht** durch Wasserstoffatome abgesättigt, daher nennt man Verbindungen, die außer Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen auch noch mindestens eine C=C-Doppelbindung besitzen, **ungesättigte Kohlenwasserstoffe**.

3.2 Strukturmodell des Ethens

Im Gegensatz zu den Alkanen, sind bei dem Ethenmolekül nicht alle Bindungen völlig gleichwertig. Die C-H-Bindungen mit der Bindungslänge 107 pm entsprechen den C-H-Bindungslängen im Ethanmolekül, aber die Bindungswinkel von 120° und auch die C=C-Bindungslänge von 134 pm weichen stark von denen des Ethans ab. Des Weiteren liegen im Ethen alle Atome auf einer Ebene, während das Ethanmolekül eine Tetraederstruktur besitzt. **Im Ethenmolekül müssen somit andere Bindungsverhältnisse herrschen wie bei den Alkanen.**

3.3 Elektronenkonfiguration des Ethens

Bei der Elektronenkonfiguration des Ethens geht man von einer anderen Art der Hybridisierung aus als im Ethan. Ausgehend vom angeregten Zustand des C-Atoms (siehe Abb. 3.2) nimmt man eine so genannte *sp²-Hybridisierung* an. Hierbei wird das



Abbildung 3.2: Angeregtes C-Atom

2s-Orbital des C-Atoms mit nur zwei der drei 2p-Orbitalen hybridisiert. *Das 2p_z-Orbital bleibt von der Hybridisierung unberührt* (siehe Abb. 3.3).

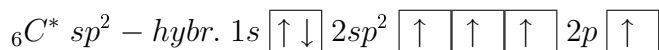


Abbildung 3.3: sp²-hybridisiertes C-Atom

Die drei sp²-Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden zueinander einen Winkel von 120°. Das 2p_z-Orbital steht senkrecht zu dieser Ebene. Im Ethenmolekül überlappen zwei der drei 2sp²-Hybridorbitale mit den 1s-Orbitalen der zwei Wasserstoffatome und das dritte Hybridorbital mit dem noch freien Hybridorbital des zweiten Kohlenstoffatoms. Die so entstandenen *zwei C-H-Bindungen und die C-C-Bindung liegen in einer Ebene*.

Da durch die sp²-Hybridisierung nur drei Atombindungen gebildet werden, fehlt dem Kohlenstoffatom noch eine Bindung zur Vierbindigkeit. Diese eine Bindung entsteht durch die *Überlappung der beiden, senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale stehenden, 2p_z-Orbitale*. Die Überlappung der Orbitale erfolgt hierbei *seitlich der Bindungsachse, über und unter der Molekülebene*.

3.4 σ-Bindung und π-Bindung

Nach der Modellvorstellung des Ethenmoleküls unterscheidet man zwei verschiedene Bindungsarten:

- Überlappen hybridisierte sp-Orbitale zweier Kohlenstoffatome mit dem 1s-Orbital des H-Atoms oder untereinander, so spricht man von einer *σ-(sigma)-Bindung*. Hierbei erfolgt die Überlappung der Orbitale in der Bindungsachse der Atome.
- Überlappen zwei nichthybridisierte p-Orbitale beidseits der Bindungsachse, so bezeichnet man diese Bindung als *π-(pi)-Bindung*. Diese ist schwächer als eine σ-Bindung weil die p-Orbitale nicht so stark überlappen wie die Hybridorbitale.

3.5 Die homologe Reihe der Alkene

Die homologe Reihe der Alkane wurde entwickelt indem man ein Wasserstoffatom des Methanmoleküls durch ein Methylradikal ersetzt. In gleicher Weise kann man eine Reihe der Alkene entwickeln. Ersetzt man ein Wasserstoffatom des Ethens durch ein Methylradikal, erhält man eine Verbindung mit der Summenformel C_3H_6 und der Strukturformel lt. Abb. 3.4. Wiederholt man das Ganze, kann man eine Verbindung mit vier C-Atomen und acht H-Atomen erhalten (siehe Abb. 3.5).

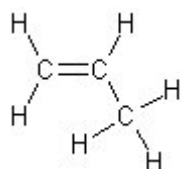


Abbildung 3.4: Propen

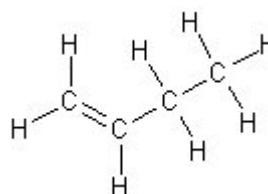


Abbildung 3.5: 1-Buten

Vergleicht man nun die Summenformeln, so kann man eine allgemeine Summenformel für Alkene entwickeln:

$$C_nH_{2n}$$

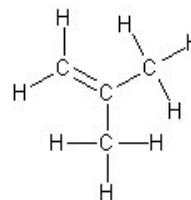
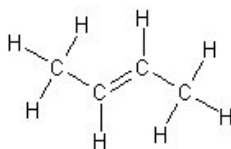
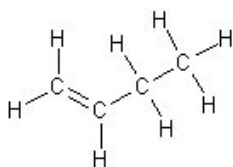
Genau wie bei den Alkanen gilt auch bei den Alkenen die Regel:

Eine Reihe von Verbindungen, deren einzelne Glieder sich jeweils nur durch die Zahl der Methylengruppen voneinander unterscheiden, bezeichnet man als homologe Reihe.

Die Benennung der homologen Reihe der Alkene leitet sich ab von der der Alkane, man ersetzt die Endung **-an** bei den **Alkanen** durch die Endung **-en** für **Alken** (siehe Tab. 3.1).

3.6 Isomere der Alkene

Ebenso wie bei den Alkanen existieren ab der Verbindung mit vier Kohlenstoffatomen **Isomere**. Für die Summenformel C_4H_8 werden sechs isomere Verbindungen verzeichnet. Nachfolgend (siehe Abb. 3.6) stehen drei isomere Alkenverbindungen.

Abbildung 3.6: Drei isomere Alkenverbindungen von C_4H_8

3 Alkene

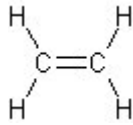
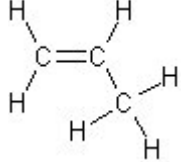
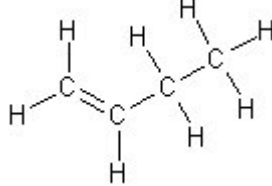
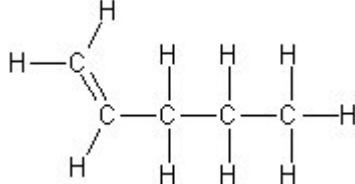
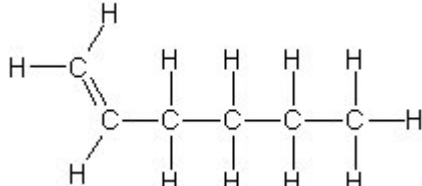
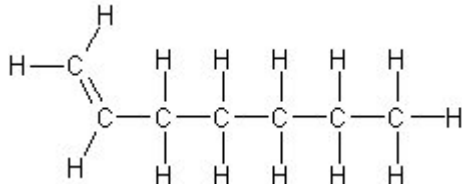
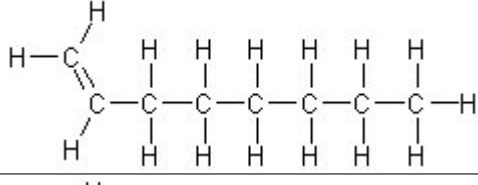
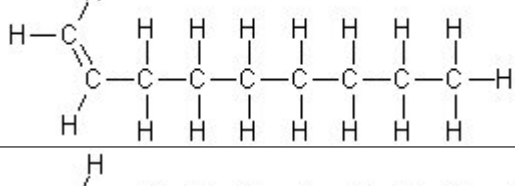
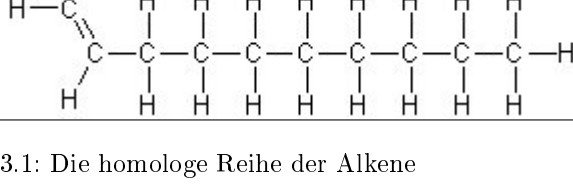
Name	Summenformel	Strukturformel
Ethen	C_2H_4	
Propen	C_3H_6	
1-Buten	C_4H_8	
1-Penten	C_5H_{10}	
1-Hexen	C_6H_{12}	
1-Hepten	C_7H_{14}	
1-Octen	C_8H_{16}	
1-Nonen	C_9H_{18}	
1-Decen	$C_{10}H_{20}$	

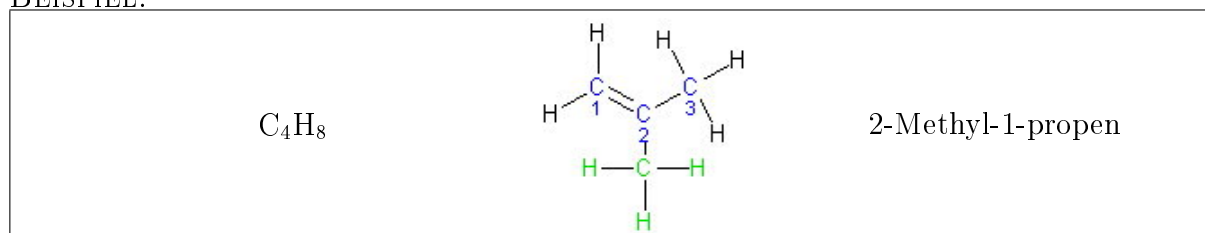
Tabelle 3.1: Die homologe Reihe der Alkene

3.7 Die Benennung der Alkene

Die Alkene werden ebenso wie die Alkane - mit Ausnahme der ersten vier - nach den *griechischen Zahlwörtern* benannt, jedoch mit der Endung *-en*.

Bei der Benennung der Isomeren verfährt man ebenfalls genauso wie bei den Alkanen, aber hier muss noch die *Stellung der C=C-Doppelbindung* angegeben werden. Diese gibt man an, indem man die Nummer des C-Atoms, an welchem die Doppelbindung *beginnt*, dem Stammnamen voranstellt.

BEISPIEL:

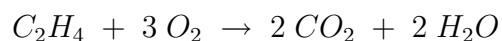


3.8 Eigenschaften der Alkene

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Alkene sind ähnlich der der Alkane. Alkene besitzen keinen Dipolcharakter aber es existieren mit der Größe der Oberfläche zunehmende zwischenmolekulare Kräfte, die van-der-Waals-Kräfte. So kommt es, dass bei Normalbedingungen die niederen Alkene, bis Buten, gasförmig, die höheren Alkene, bis $C_{15}H_{30}$, flüssig und die Alkene ab 16 C-Atomen Feststoffe sind.

Die Alkene sind im Gegensatz zu den Alkanen *wesentlich reaktionsfreudiger*. Da die Alkene ebenso wie die Alkane nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, ist der Grund für die erhöhte Reaktivität in der *C=C-Doppelbindung* zu suchen. Die C=C-Doppelbindung ist also die *reaktionsbestimmende*, sogenannte *funktionelle Gruppe* der Alkene.

Ebenso wie die Alkane verbrennen Alkene mit Sauerstoff zu Wasser und Kohlenstoffdioxid.



3.8.1 Nachweis der Doppelbindung

Ein Nachweis für Mehrfachbindungen in organischen Verbindungen ist die *Baeyersche Probe*. Hierbei wird eine *alkalische Kaliumpermanganatlösung entfärbt*. Auch die *Entfärbung von Bromwasser* durch Ethen ist ein Nachweis für die existierende Doppelbindung.

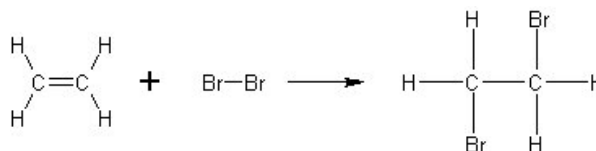


Abbildung 3.7: Entfärbung von Bromwasser

3.8.2 Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition

Da Ethen auch im Dunkeln Bromwasser entfärbt, ist eine Radikalreaktion wie bei den Alkanen auszuschließen, denn es wird keine Energie benötigt um Bromradikale zu bilden. Man stellt sich den Ablauf der Entfärbung von Bromwasser durch Ethen wie nachfolgend beschrieben vor, dabei teilt man den Reaktionsmechanismus in zwei Teilschritte ein.

1. Addition des Br^+ -Kations unter Bildung eines cyclischen, kationischen σ -Komplexes

Ethen besitzt durch die π -Bindung an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung eine *erhöhte negative Ladungsdichte*. Das Molekülorbital der π -Bindung erstreckt sich ober- und unterhalb der Molekülebene. Nähert sich ein Brommolekül, so kann es zu einer *Überlappung der Elektronenwolken des Brommoleküls und der π -Bindung* kommen. Hierbei werden beide polarisiert, das Bindeelektronenpaar des Brommoleküls verschiebt sich und dieses erhält sogenannte *partielle Teilladungen*. Dieser Zustand wird als *π -Komplex* oder *Übergangszustand* bezeichnet. Das Brommolekül wird *heterolytisch (asymmetrisch)* gespalten. Dabei über-

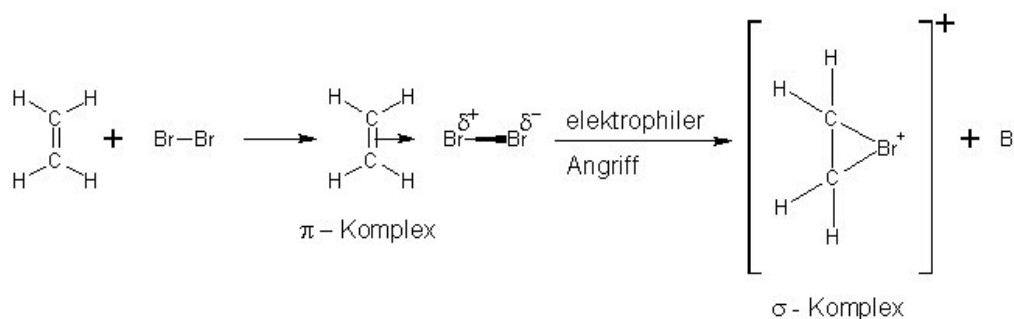


Abbildung 3.8: Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition - 1. Teilschritt

nimmt ein Bromatom das Bindeelektronenpaar ganz und wird zum *Bromid- (Br^-) Ion*. Gleichzeitig entsteht auch ein sehr reaktives *Bromonium- (Br^+) Ion*. Dieses reagiert mit der π -Bindung des Ethenmoleküls um sein Elektronenoktett wieder herzustellen. Dabei bildet sich ein *kurzlebiges cyclisches Kation in Form eines Dreirings*, bestehend aus dem Br^+ -Ion und der ursprünglichen Doppelbindung des Ethenmoleküls. Dieses komplexe, positiv geladene Teilchen wird auch als *σ -Komplex* bezeichnet, da es nur σ -Bindungen enthält.

Das Br^+ -Kation wird auch als **Elektrophil** oder **elektrophiles Teilchen** bezeichnet, weil es an einer Stelle erhöhter negativer Ladungsdichte angreift. Diese chemische Teilreaktion nennt man **elektrophiler Angriff**, da ein elektrophiles Teilchen an der Doppelbindung angreift.

2. Addition des Br^- -Anions

Das Bromatom ist außerhalb der Molekülebene des Ethenmoleküls gebunden, daher greift das Bromid-Ion von der **Rückseite**, der dem primär addierten Br^+ -Ion abgewandten Seite, den σ -Komplex an. Das Bromid-Ion ist ein **nucleophiles Teil-**

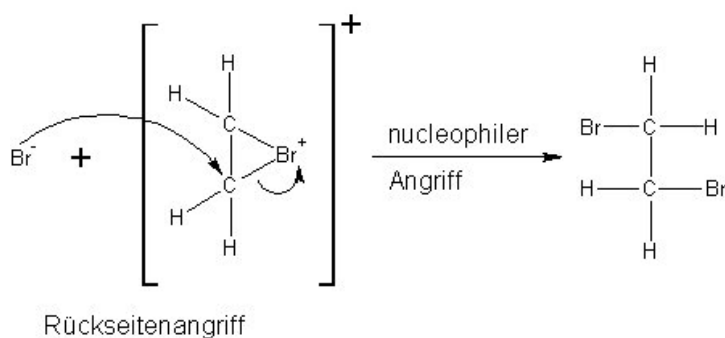


Abbildung 3.9: Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition - 2. Teilschritt

chen oder **Nucleophil (kernsuchend)**, daher bezeichnet man diesen Vorgang auch als **nucleophilen Angriff**.

Das Produkt heißt **1,2-Dibromethan**. Den Rückseitenangriff bezeichnet man auch als **trans-** (oder **anti-**) **Addition**. Bei einer syn-Addition müsste das Br^- -Ion an der gleichen Seite wie das Br^+ -Ion angreifen. Aus Platzgründen und der gegenseitigen Abstoßung der Bromatome wird dies nicht beobachtet.

Bei dieser Reaktion wird Brom an das Ethenmolekül **anglagert** oder auch **addiert**, daher spricht man von einer **Additionsreaktion**. Da der Anlagerungsvorgang von einem **Elektrophil** ausgeht, bezeichnet man diese Reaktion als **elektrophile Addition**.

Die Reaktion läuft in **polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, schneller ab** als in unpolaren Lösungsmitteln, weil polare Lösungsmittel die gebildeten **Br^- -Anionen solvatisieren** und damit die **Heterolyse der Brommoleküle begünstigen**. Sie erschweren auch eine Wiedervereinigung der Br^- - und Br^+ -Ionen.

3.8.3 cis-trans-Isomerie

Alkane können um ihre C-C-Einfachbindung rotieren, das bedeutet zum Beispiel das man ein Teil des Ethanmoleküls um die C-C-Bindungsachse drehen kann.

Bei Alkenen ist dies wegen der C=C-Doppelbindung nicht der Fall.

3 Alkene



Abbildung 3.10: Freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung

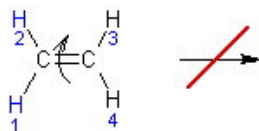


Abbildung 3.11: Behinderung der freien Drehbarkeit um die C=C-Bindung

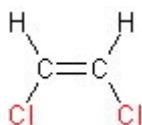
Wurde je ein Wasserstoffatom der beiden C-Atome des Ethens durch ein Halogen, zum Beispiel Chlor, ersetzt, kann man zwei isomere Verbindungen erhalten.



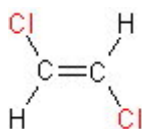
Abbildung 3.12: Zwei isomere Verbindungen von 1,2-Dichlorethen

Beide tragen den Namen 1,2-Dichlorethen. Sie unterscheiden sich nicht in ihrer Strukturisomerie, wie von den Alkanen bekannt, sondern in ihrer **Stereo-** oder **Raumisomerie**. Das bedeutet, die Isomere unterscheiden sich nur in der **Anordnung der Atome im dreidimensionalen Raum**, also in ihrer **Konfiguration**. Die Behinderung der freien Drehbarkeit um die Doppelbindung bezeichnet man als **cis-trans-Isomerie** oder **geometrische Isomerie**.

Man muss die Benennung der Isomere um die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie erweitern.



Im Beispiel der beiden 1,2-Dichlorethene wird das Molekül in dem die **Chloratome benachbart** liegen, als **cis-1,2-Dichlorethen**



und das zweite Molekül, in dem die **Chloratome auf verschiedenen Seiten** liegen, als **trans-1,2-Dichlorethen** bezeichnet.

Diese Vorsilben beziehen sich auf die Lage der Chloratome zur C=C-Doppelbindungsachse.

trans (lat.)	=	jenseits
cis (lat.)	=	diesseits

cis-trans-Isomere unterscheiden sich in ihren Eigenschaften (siehe Tab. 3.2):

	cis-1,2-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen
Dichte [g/cm^3]	1,27	1,26
Dipolmoment μ [D]	1,85	0
Siedepunkt [$^{\circ}C$]	60,3	47,7

Tabelle 3.2: Eigenschaften der cis-trans-Isomere

3.9 Diene und Polyene

Die homologe Reihe der Alkene mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} beinhaltet nur die Kohlenwasserstoffe die *genau eine C=C-Doppelbindung* besitzen. Es gibt jedoch auch Kohlenwasserstoffe mit *zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen*. Diese Verbindungen bezeichnet man als *Diene* (zwei C=C-Doppelbindungen) bzw. *Polyene* (mehr als zwei C=C-Doppelbindungen).

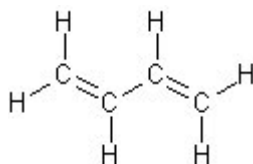


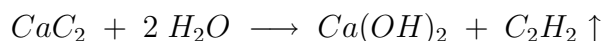
Abbildung 3.13: 1,3-Butadien

Ein wichtiger Vertreter der Diene ist das 1,3-Butadien. Dieses wird zur Herstellung von synthetischem Kautschuk verwendet.

4 Alkine

4.1 Das Ethin - einfachster Vertreter der Alkine

Gibt man zu Calciumcarbid etwas Wasser, so entsteht ein farbloses Gas.



Eine Strukturermittlung ergibt eine C-H-Bindungslänge von 105 pm und eine C-C-Bindungslänge von 121 pm. Die Bindungswinkel betragen 180° , die Atome des Moleküls sind also linear angeordnet. Beachtet man die Vierbindigkeit von Kohlenstoff, ergibt sich mit der Summenformel C_2H_2 nur eine mögliche Strukturformel (siehe Abb. 4.1). Diese Verbindung heißt *Ethin*.

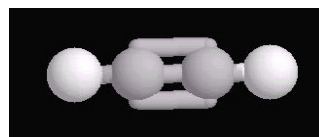
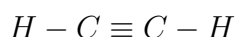


Abbildung 4.1: 2D- und 3D-Strukturformel von Ethin

Von den Alkenen her ist die Möglichkeit der Bildung von C=C-Doppelbindungen bekannt. Um die Vierbindigkeit des C-Atoms zu gewährleisten, an dem lediglich ein H-Atom gebunden ist, muss das C-Atom mit dem zweiten C-Atom eine dritte Bindung eingehen, diese wird als *C≡C-Dreifachbindung* bezeichnet.

Da Ethin, wie Ethen auch, nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besteht, aber nicht die maximal mögliche Anzahl von Wasserstoffatomen gebunden sind, bezeichnet man diese Verbindungen auch als *ungesättigte Kohlenwasserstoffe*.

4.2 Strukturmodell des Ethins

Der Bindungswinkel in Alkanen beträgt $109^\circ 28'$, in Alkenen 120° und im Ethin 180° . Das Ethinmolekül ist also weder sp^3 - noch sp^2 -hybridisiert.

Im Ethin liegt eine weitere Form der Hybridisierung vor, die so genannte *sp-Hybridisierung*. Ausgehend von dem angeregten Zustand des Kohlenstoffatoms (siehe Abb. 4.2), entstehen aus dem 2s-Orbital und dem $2p_x$ -Orbital zwei 2sp-Hybridorbitale. Die anderen beiden 2p-Orbitale bleiben von der Hybridisierung unberührt (siehe Abb. 4.3).

Im dreidimensionalen Raum erstrecken sich die sp-Hybridorbitale entlang der x-Achse, die beiden 2p-Orbitale stehen senkrecht zueinander und zu den Hybridorbitalen und erstrecken sich entlang der y- und z-Achse.

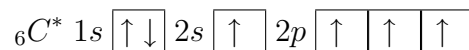


Abbildung 4.2: Angeregtes C-Atom

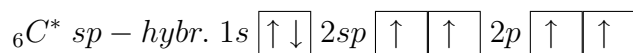


Abbildung 4.3: sp-hybridisiertes C-Atom

4.3 Die C≡C-Dreifachbindung

Bei der Ethinbildung überlappen sich die 1s-Orbitale der Wasserstoffatome mit je einem sp-Hybridorbital des Kohlenstoffatoms und bilden eine σ -Bindung. Die beiden von den Alkenen her bekannten $2p_z$ -Orbitale überlappen sich ebenfalls über- und unterhalb der x-Achse und bilden so die schon bekannte π -Bindung.

Im Ethinmolekül überlappen sich nun auch die beiden $2p_y$ -Orbitale. Räumlich gesehen stehen diese vor und hinter der x-Achse und bilden so eine zweite π -Bindung. Die C≡C-Dreifachbindung im Ethinmolekül besteht somit aus einer σ - und zwei π -Bindungen. Die Bindungslänge beträgt 121 pm. Die Dreifachbindung ist im Gegensatz zu der Doppelbindung (135 pm) in Alkenen und der Einfachbindung (154 pm) in Alkanen stark verkürzt. Dies spricht für eine sehr starke Bindung.

Die C≡C-Dreifachbindung ist, durch die beiden π -Bindungen die *reaktionsbestimmende Gruppe* der Alkine, also ihre *funktionelle Gruppe*.

4.4 Die homologe Reihe der Alkine

Wie bei den Alkanen existiert auch für Ethin eine Reihe.

Ersetzt man ein Wasserstoffatom des Ethins durch ein Methylradikal, so entsteht eine Verbindung namens *Propin*. Sie besitzt die Summenformel C_3H_4 und die Strukturformel nach Abb. 4.4. Wiederholt man das Ganze, entsteht *1-Butin* mit der Summenformel C_4H_6 und der Strukturformel siehe Abb. 4.5.

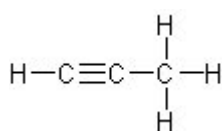


Abbildung 4.4: Propin

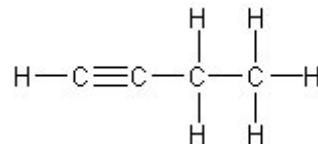


Abbildung 4.5: 1-Butin

Abgeleitet von der homologen Reihe der Alkane, bezeichnet man die Reihe von Ethin, Propin, Butin usw. als *homologe Reihe der Alkine* (siehe Tab. 4.1). Die allgemeine

4.4 Die homologe Reihe der Alkine

Name	Summenformel	Strukturformel
Ethin	C_2H_2	$H-C\equiv C-H$
Propin	C_3H_4	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C\equiv C-C-H \\ \\ H \end{array} $
1-Butin	C_4H_6	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-C\equiv C-C-C-H \\ \quad \\ H \quad H \end{array} $
1-Pentin	C_5H_8	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ H-C\equiv C-C-C-C-H \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array} $
1-Hexin	C_6H_{10}	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \\ H-C\equiv C-C-C-C-C-H \\ \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \end{array} $
1-Heptin	C_7H_{12}	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \quad \\ H-C\equiv C-C-C-C-C-C-H \\ \quad \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \quad H \end{array} $
1-Octin	C_8H_{14}	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ H-C\equiv C-C-C-C-C-C-C-H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \end{array} $
1-Nonin	C_9H_{16}	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ H-C\equiv C-C-C-C-C-C-C-C-H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \end{array} $
1-Decin	$C_{10}H_{18}$	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ H-C\equiv C-C-C-C-C-C-C-C-C-H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \quad H \end{array} $

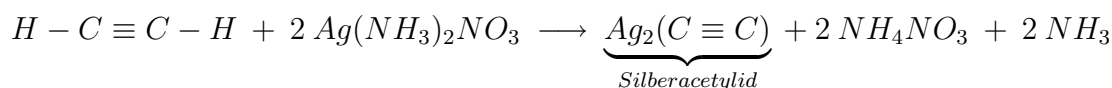
Tabelle 4.1: Die homologe Reihe der Alkine

Summenformel lautet C_nH_{2n-2} . Auch hier gilt die Regel, dass sich die einzelnen Glieder der Reihe nur durch ihre Zahl der Methylengruppen voneinander unterscheiden. Die Benennung der homologen Reihe der Alkine leitet sich ab von der der Alkene und Alkane. Man ersetzt die Endung -an für Alkane durch die Endung -in. Analog zu den Alkenen verfährt man auch mit der Stellung der $C \equiv C$ -Dreifachbindung. Diese gibt man an, indem man die Nummer des C-Atoms, an dem die Dreifachbindung beginnt, dem Stammnamen in Bindestrichen voranstellt.

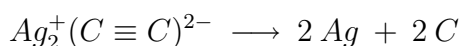
4.5 Eigenschaften der Alkine

Alkene und Alkine besitzen ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften, jedoch kann Ethin als schwache Säure reagieren.

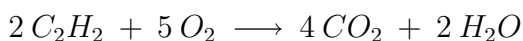
Die $C \equiv C$ -Dreifachbindung zieht Elektronen an, dadurch wird die Polarität der C-H-Bindung im Ethin verstärkt und somit kann es zur Abgabe von Protonen kommen. Dabei entsteht ein Acetylid-Ion welches mit Metallionen Salze, die sogenannten Acetylide, bilden kann.



Silberacetylid zum Beispiel explodiert schon bei Schlag und zerfällt dabei zu Kohlenstoff und Silber.



Wie die Alkane und Alkene sind auch die Alkine brennbar und bilden mit Luft explosive Gemische. Dabei reagieren sie mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Bei der Verbrennung von Ethin entsteht ein sehr großer Wärmeüberschuss ($\Delta H = -2614 \text{ kJ/mol}$). Die Ethinflamme kann bis zu 3000° C heiß werden und dient daher in der Metallverarbeitung als Brenngas beim autogenen Schweißen und Schneiden. Hier ist Ethin noch unter der alten Bezeichnung **Acetylen** bekannt.

4.6 Elektrophile Additionsreaktionen der Alkine

Alkine reagieren infolge der π -Bindung analog den Alkenen. Das heißt, sie sind zu Additionsreaktionen befähigt.

Da die Dreifachbindung eine hohe Elektronendichte besitzt, kann sie leicht von Elektrophilen angegriffen werden. Die $C \equiv C$ -Dreifachbindung ist jedoch weniger nucleophil als die $C=C$ -Doppelbindung, daher reagieren Alkine mit den Halogenen nicht spontan,

sondern erst nach einer sogenannten **Aufpolarisation** der Halogen-Halogen-Bindung durch eine **Lewis-Säure**⁶.

Die Lewis-Säure FeBr_3 (Eisen(III)-bromid) reagiert mit dem Brommolekül.



Dabei entsteht ein elektrophiles Halogenonium-Ion (siehe Abb. 4.6). Dieses addiert unter Bildung von trans-Dihalogenalkanen (siehe Abb. 4.7).

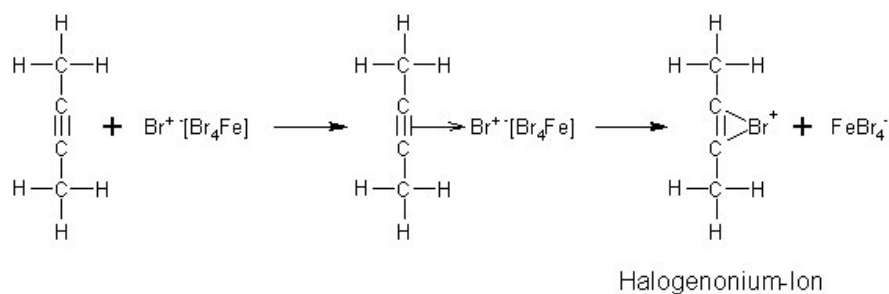


Abbildung 4.6: Entstehung eines elektrophilen Halogenonium-Ions

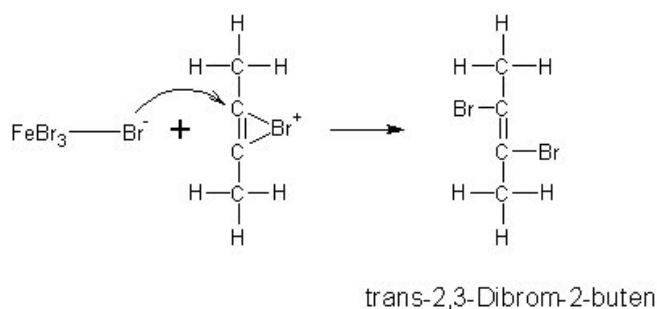


Abbildung 4.7: Bildung von trans-Dihalogenalkanen

Wird bei der Halogenierung keine Lewis-Säure, wie z. B. FeBr_3 zugesetzt, so kann man eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung eines Enins unter Erhaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung halogenieren (siehe Abb. 4.8).

Die Halogenierung von Alkinen verläuft nach der elektrophilen Addition, dabei werden trans-Produkte gebildet. Im Gegensatz zu den Alkenen entstehen aus den Alkinen nach einmaliger Halogenierung noch keine gesättigten Verbindungen, deshalb können die entstandenen Dihalogenalkene ein zweites Mal halogeniert werden. Es entstehen schließlich Tetrahalogenalkane (siehe Abb. 4.9).

⁶Nach Lewis ist eine Säure ein Elektronenpaarakzeptor. Eine Lewis-Base wirkt dementsprechend als Elektronenpaardonator. Das Molekül einer Lewis-Säure ist elektrophil (elektronenliebend) und muss ein unvollständiges Elektronenoktett besitzen, also eine Elektronenlücke aufweisen. Das Molekül oder Ion einer Lewis-Base verfügt über ein nichtbindendes (einsames) Elektronenpaar mit dem eine kovalente Bindung geknüpft werden kann. Das bindende Elektronenpaar zwischen Säure und Base-Teilchen wird von der Base zur Verfügung gestellt.

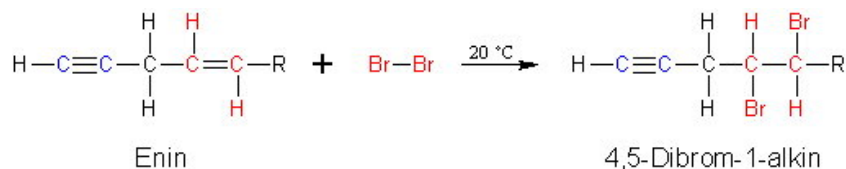


Abbildung 4.8: Halogenierung eines Enins

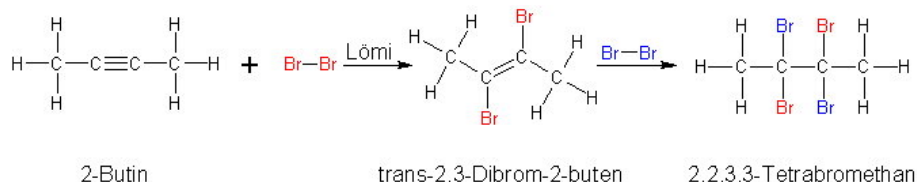


Abbildung 4.9: Zweifache Bromierung von 2-Butin

4.6.1 Hydrohalogenierung von Alkinen

Eine weitere interessante Reaktion der Alkine ist die Addition von Halogenwasserstoff, die sogenannte **Hydrohalogenierung**. Hierbei werden Halogenalkene und Dihalogenalkane gebildet. Zum Beispiel ergibt die Addition von Bromwasserstoff an Propin 2-Brompropen (siehe Abb. 4.10).

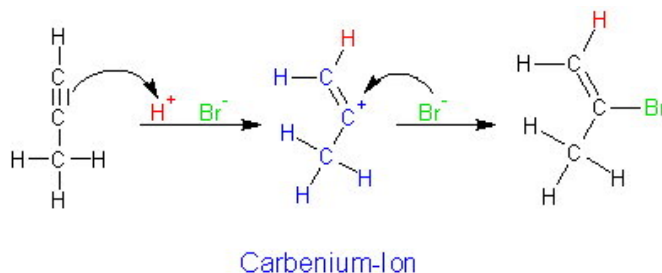


Abbildung 4.10: Hydrohalogenierung von Propin

Bei dieser Reaktion könnte eine isomere Verbindung entstehen, das 1-Brompropen. Dieses wird jedoch nicht beobachtet. Grund hierfür ist die Tatsache, dass das sekundäre Carbeniumion stabiler ist als das primäre Carbeniumion.

Für diesen Vorgang gibt es die sogenannte Regel von Markovnikov: **Die zuerst erfolgende Protonierung bildet das stabilere Carbeniumion**. Anders ausgedrückt kann man auch sagen: **Das Proton des Halogenwasserstoffs wird an das weniger substituierte Kohlenstoffatom gebunden**.

Das entstandene Halogenalken ist reaktionsträge. Erhitzt man die Lösung jedoch bei weiterer Zugabe von Halogenwasserstoff, so entsteht, unter Einhaltung der Markovnikov-Regel, 2,2-Dibrompropan (siehe Abb. 4.11). Auch hier wäre eine isomere Verbindung wie 1,2-Dibrompropan möglich, diese wird jedoch nicht beobachtet. Der Grund liegt wiederum in der Regel von Markovnikov begründet. Der zweite Reaktionsschritt erfolgt

4.6 Elektrophile Additionsreaktionen der Alkine

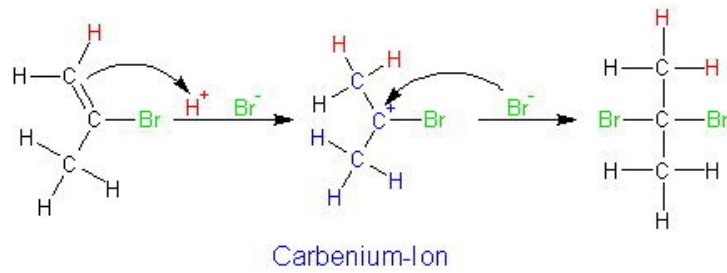


Abbildung 4.11: Hydrohalogenierung von 2-Brompropen

meistens als trans-Addition, jedoch kann bei einem Überschuss an Bromid-Ionen auch eine cis-Addition erfolgen.