

4 Stoffklassen der organischen Chemie

4.1 Die Kohlenwasserstoffe



Lerncoach

Dieses Kapitel baut auf den Modellen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse von Kohlenstoffatomen mit Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen auf. Auch zwischenmolekulare Wechselwirkungen spielen eine Rolle, schlagen Sie bei Bedarf ggf. nochmals nach.

4.1.1 Der Überblick

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind. Sie bilden quasi das Rückgrat der organischen Chemie, da durch Substitution der Wasserstoffatome durch funktionelle Gruppen bzw. durch Austausch der Kohlenstoffatome gegen andere Atome die große Vielfalt der organischen Verbindungen entsteht. Man unterscheidet Kohlenwasserstoffe danach, ob sie ketten- oder ringförmig sind, ob sie neben Einfachbindungen auch Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten. Diese Klassen bilden **homologe Reihen**. Das sind Reihen von Verbindungen, die einem gesetzmäßigen Aufbau folgen, die sich durch eine allgemeine Formel beschreiben lassen und deren Eigenschaften sich relativ kontinuierlich ändern.

Tabelle 4.1

Ausgewählte Eigenschaften von Alkanen				
Name	Formel	Siedepunkt [°C]	Dichte [g·cm ⁻³]	Zahl der Konstitutionsisomeren
Methan	CH ₄	-161	0,42	1
Ethan	C ₂ H ₆	-89	0,55	1
Propan	C ₃ H ₈	-42	0,58	1
Butan	C ₄ H ₁₀	-0,5	0,60	2
Pentan	C ₅ H ₁₂	36	0,63	3
Hexan	C ₆ H ₁₄	69	0,66	5
Heptan	C ₇ H ₁₆	98	0,68	9
Octan	C ₈ H ₁₈	126	0,70	18
Nonan	C ₉ H ₂₀	151	0,72	35
Decan	C ₁₀ H ₂₂	174	0,73	75
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	216	0,75	355

4.1.2 Die gesättigten Kohlenwasserstoffe

4.1.2.1 Die Alkane

Alkane (oder Paraffine) sind Kohlenwasserstoffe, die nur Einfachbindungen aufweisen, alle C-Atome sind sp³-hybridisiert. Sie können allgemein durch die Formel C_nH_{2n+2} beschrieben werden.

Die physikalischen Eigenschaften

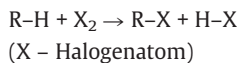
Die ersten vier Vertreter in der homologen Reihe der Alkane sind gasförmig, dann folgen flüssige und ab 17 Kohlenstoffatomen feste Alkane. Neben den geradkettigen Kohlenwasserstoffen gibt es verzweigte Ketten, bei denen die Anzahl der Konstitutionsisomeren mit der Anzahl der Kohlenstoffatome lawinenartig ansteigt.

Kohlenwasserstoffe sind **unpolar** und lösen sich deshalb nicht in Wasser, hingegen aber gut in Chloroform, Ether oder Benzen, d.h. sie sind hydrophob bzw. **lipophil**. Alle Alkane sind brennbar, die niederen Vertreter entflammen leicht. Sie haben eine geringere Dichte als Wasser (Tab. 4.1). Die Schmelzpunkte verändern sich nicht kontinuierlich, sondern stufenweise. Die Schmelzpunkte der Alkane mit gerader C-Zahl liegen relativ höher als die der Alkane mit ungerader C-Zahl.

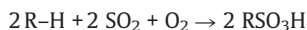
Offensichtlich können diese Ketten durch van-der-Waals-Kräfte (s.S.32) festere Aggregate bilden. Die Siedepunkte sind umso niedriger, je stärker die Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette ist.

Die chemischen Reaktionen

Gesättigte Kohlenwasserstoffe sind relativ reaktionsträge, daher sind zur Auslösung von Reaktionen der Angriff sehr reaktiver Teilchen und drastische Reaktionsbedingungen notwendig. Durch radikalische Substitution können die Halogenatome F, Cl und Br eingeführt werden, so entsteht die Stoffklasse der Halogenkohlenwasserstoffe (s.S.94).



Radikalisch verläuft auch die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoffen, Schwefeldioxid SO₂ und Sauerstoff O₂, die zu den Alkansulfonsäuren führt.



Ionische Reaktionen sind an Kohlenwasserstoffen mit tertiären C-Atomen möglich.

Einige wichtige Vertreter

Kettenförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe sind – neben Cycloalkanen, Benzen und organischen Schwefelverbindungen – im Erdöl enthalten und werden aus diesem gewonnen. Viele Alkane werden auch zu Heizzwecken verwendet.

Flüssige verzweigte Alkane kommen als Vergaserkraftstoff zum Einsatz, wobei deren vollständige Verbrennung ohne verfrühte Zündungen (sog. Klopfen) wesentlich ist. Als Maß für die Güte eines Benzins wurde die Octanzahl eingeführt, indem man willkürlich dem n-Heptan, das ganz besonders zum Klopfen neigt, die Octanzahl 0 und dem Isooctan (=2,2,4-Trimethylpentan), das sich erst bei höherer Kompression entzündet, die Zahl 100 zuteilte. Die Octanzahl eines Benzins entspricht dem Isooctangehalt der Vergleichsmischung aus Isooctan und n-Heptan mit der gleichen Klopfestigkeit.

Methan ist geruchlos, brennt mit blauer Flamme und entsteht z.B. beim anaeroben, bakteriellen Abbau von Zellulose in den Faulbehältern der Kläranlagen und in Sümpfen auf natürlichem Weg. Es ist auch Bestandteil der Darmgase und der Atemluft von Wiederkäuern, außerdem werden beträchtliche Mengen durch Termiten erzeugt. Etwa 90% des Erdgases besteht aus Methan. Methan und Luft bilden explosive Gemische und sind im Bergbau als sog. „schlagende Wetter“ sehr gefürchtet.

Auch **Propan** und **Butan** sind farb- und geruchlos, sie spielen als Heizgas, meist in verflüssigter Form, eine große Rolle und werden auch als Kältemittel sowie zunehmend als Treibgas in Spraydosen verwendet. Höhere Alkane findet man im medizinischen Bereich als Vaseline, Weich- oder Hartparaffin, als Salbengrundlage, aber auch als Mikroskopierhilfe. Paraffinum liquidum spielt als Laxans eine große Rolle. Bei jahrelanger Einwirkung von Rohparaffin kann es zur Entwicklung von Spinaliomen oder Plattenepithelkarzinomen kommen.

Mineralöle sind Gemische von gesättigten Kohlenwasserstoffen, die durch Destillation aus mineralischen Rohstoffen (Erdöl, Kohle, Holz, Torf) gewonnen werden.

4.1.2.2 Die Cycloalkane

Gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden nicht nur Ketten, sondern auch „Ringe“ mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n} (Abb. 4.1).

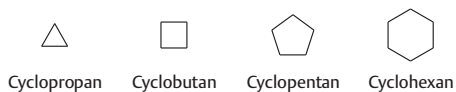


Abb. 4.1 Einfache Cycloalkane

Da es sich um gesättigte Verbindungen handelt, liegen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome vor, die einen Bindungswinkel von $109,5^\circ$ zur Folge haben. Aus dem Geometrieunterricht ist aber bekannt, dass die Winkel in gleichseitigen Vielecken folgende Werte haben müssen (Tab. 4.2):

Tabelle 4.2

Winkel in regelmäßigen Vielecken	
Vieleck	Winkel in
Dreieck	60°
Viereck	90°
Fünfeck	108°
Sechseck	120°
Siebeneck	$128^\circ 34'$

Unter der Annahme, dass alle sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, müssen daher erhebliche Spannungen auftreten. Diese wird als **Baeyer-Spannung** bezeichnet (Ringspannung bei alicyclischen Verbindungen).

Die Spannungsenergie kann man aus den bei der Verbrennung der Cycloalkane auftretenden Reaktionsenthalpien ermitteln. Für Cyclohexan wird sie Null gesetzt. Durch das Abweichen vom Tetraederwinkel beträgt die Spannungsenergie pro CH_2 -Gruppe beim Cyclopentan $5,4 \text{ kJ/mol}$, beim Cyclobutan $27,2 \text{ kJ/mol}$ und beim Cyclopropan $38,5 \text{ kJ/mol}$. Je stärker die Winkel im Ringsystem vom Tetraederwinkel abweichen, umso größer muss also auch die Reaktivität sein. Das stimmt mit den Beobachtungen überein: Cyclopropan und Cyclobutan sind äußerst reaktionsfreudig. Neuere Modelle gehen im Fall des Cyclopropan von einer anderen Hybridisierung des Kohlenstoffatoms und von einem gewinkelten Bau des Cyclobutans aus. Dass auch Cyclohexan nicht eben gebaut ist, wurde auf S. 103 besprochen. Cyclo-

pentan sollte aufgrund seiner geringen Spannung eigentlich eben sein, doch neuere Untersuchungen zeigten, dass ein C-Atom etwas aus der Ebene herausragt.

Die Stabilität der Ringsysteme wird überdies durch die Anordnung der Wasserstoffatome beeinflusst. Die CH-Bindungen stehen häufig **nicht** in der energetisch günstigeren gestaffelten Anordnung. Dadurch entstehen konformative Spannungen, die man als **Pitzer-Spannung** bezeichnet: Bei ekliptischer Anordnung stoßen sich die H-Atome ab, die Ringspannung nimmt zu (Abb. 4.2).

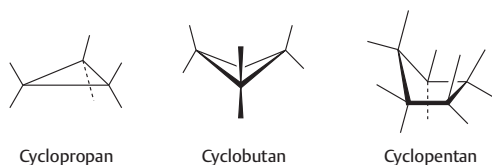


Abb. 4.2 Räumliche Darstellung von einfachen Cycloalkanen

Cyclopentane und -hexane kommen im Erdöl vor und bilden den Grundkörper vieler Naturstoffe. Drei- und Vierringsysteme findet man vor allem in der Gruppe der Isoprenoide (s.S.190). Aber auch

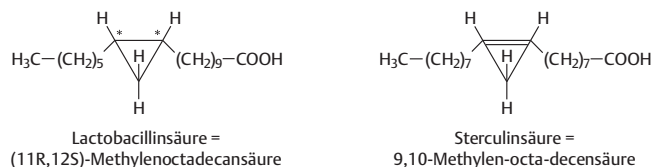


Abb. 4.3 Lactobacillinsäure und Sterculinsäure

Fettsäuren mit Ringstrukturen sind bekannt, so wurde z.B. in den Lipidanteilen von *Lactobacillus arabinosus* und *Lactobacillus casei* die Lactobacillinsäure gefunden. In gesäuerten Milchprodukten liegt die Lactobacillinsäure gemeinsam mit der hydrierten Form der Sterculinsäure vor. Die Sterculinsäure selbst ist giftig (Abb. 4.3).

Es gibt auch Verbindungen, in denen die Ringe über ein gemeinsames Kohlenstoffatom verknüpft sind. Diese bezeichnet man als **Spirane** (spira griech. Windung).

Kondensierte oder **annelierte** Ringe besitzen zwei gemeinsame Kohlenstoffatome.

Brückenringssysteme haben mehr als zwei gemeinsame Ringatome (Tab. 4.3).

4.1.3 Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

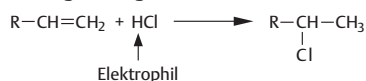
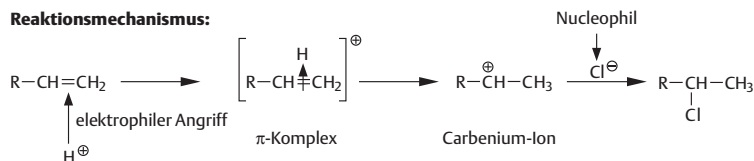
Auch Alkene und Alkine bilden homologe Reihen.

4.1.3.1 Die Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Doppelbindung und können allgemein durch die Formel C_nH_{2n} beschrieben werden. Für Alkene ist häufig noch die Bezeichnung Olefine gebräuchlich, was mit dem öligen Charakter der Produkte zusammenhängt, die man bei einer Halogenaddition an gasför-

Tabelle 4.3

Einfache Ringsysteme			
Ringsystem	Beispiel	Name	Verwendung
Spirane		Griseofulvin	fungistatisches Antibiotikum (orale Behandlung von Pilzkrankungen)
Kondensierte Ringe		Decalin	Herstellung von Schuhpflegemitteln und Bohnerwachs
Brückenringssystem		Pinan oder 2,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan	kommt frei in der Natur nicht vorhanden, ist Grundkörper der „Pinane“, die im Holz und in den Blättern vieler Pflanzen vorkommen

Bruttogleichung:**Reaktionsmechanismus:****Abb. 4.4** Elektrophile Addition von Chlorwasserstoff an Alkene

4

mige Alkene erhält (gaz oléifiant frz. ölbildendes Gas). Das Suffix **-en** zeigt die Doppelbindung an. Bei mehreren Doppelbindungen steht die Anzahl der Doppelbindungen vor dem Suffix. **Dien** bedeutet also 2, **trien** 3 Doppelbindungen.

Die physikalischen Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Alkene sind mit denen der Alkane vergleichbar. Die Vertreter mit bis zu 4 C-Atomen sind gasförmig, die mit 5 bis 15 C-Atomen flüssig und die höheren Vertreter fest. Sie sind brennbar und mit Wasser nicht mischbar.

Die chemischen Reaktionen

Die chemischen Reaktionen der Alkene werden vorwiegend durch die π -Bindung bestimmt. Sie gehen leicht Additionsreaktionen ein, wobei gesättigte Verbindungen entstehen. Da die C = C-Doppelbindung nucleophilen Charakter hat, ist das angreifende Reagens elektrophil. Diese elektrophile Addition läuft in mehreren Stufen ab, zuerst tritt der elektrophile Partner mit den π -Elektronen in Wechselwirkung, es bildet sich ein π -Komplex, der sich in ein Carbeniumion umwandelt, das ein dreibindiges positiv geladenes Kohlenstoffatom aufweist. Das ist nun selbst ein elektrophiles Reagens und reagiert mit einem nucleophilen Teilchen (**Abb. 4.4**).



Bitte lernen Sie solche Mechanismen nicht auswendig. Die Darstellung der Mechanismen soll es Ihnen einfacher machen zu verstehen, warum welcher Stoff wie reagiert. Versuchen Sie, den Mechanismus nachzuvollziehen. (Abb. 4.4).

Der in **Abb. 4.4** dargestellte Mechanismus ist auch auf die Addition von Wasser (Hydratisierung), Wasser-

stoff (Hydrierung) und Halogenen (Halogenierung) übertragbar. Hydratisierung und Hydrierung sind von großer Bedeutung für die Biochemie.

MERKE

Ein Kation ist umso stabiler, je besser seine positive Ladung durch Substituenten mit einem +I-Effekt ausgeglichen wird (s. S. 117)!

Das sekundäre Carbenium-Ion ist stabiler als das primäre Carbenium-Ion. Das Proton greift also immer das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom an (Markovnikov-Regel). Diesen ganz gezielten Angriff bezeichnet man als **regioselektiven Angriff**. Deshalb entsteht nur das in **Abb. 4.4** dargestellte Carbeniumion.

Einige wichtige Vertreter

Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen spielen in der chemischen Industrie eine große Rolle, sie sind aber auch in der Natur weit verbreitet. Besonders vom **2-Methyl-buta-1,3-dien (Isopren)** leitet sich die große Gruppe der Isoprenoide ab (s. S. 190).

Ethen (Ethylen) ist ein brennbares Gas mit leicht süßlichem Geruch, in höheren Dosen wirkt es narkotisch. Ethen wird auch in reifenden Früchten gebildet und beschleunigt den Reifungsprozess. Es wird aus Erdöl gewonnen. Die Hälfte des hergestellten Ethens wird für die Polymerisation verwendet.

Alkene besitzen eine große industrielle Bedeutung, weil sie mit sich selbst zu Polymeren reagieren können (polys griech. viel, meros griech. Teil, Stück).

Die Polymerisation

Die Polymerisation ist ein Spezialfall der Addition. Sie lässt sich allgemein wie folgt formulieren (**Abb. 4.5**):

