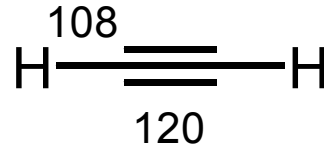


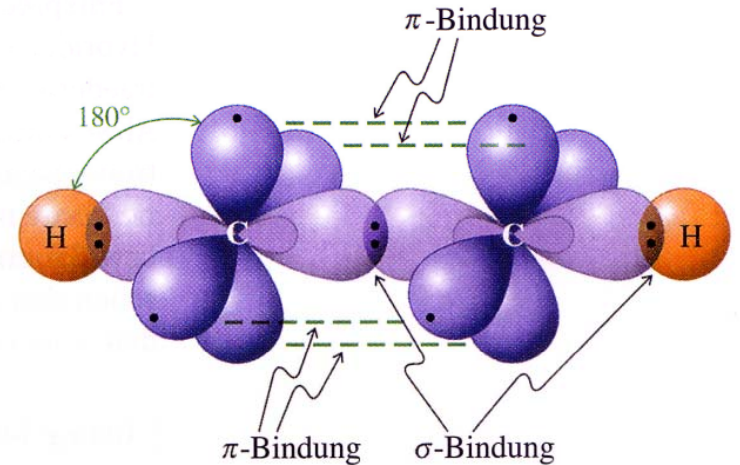
G. Alkine

Ethin (C sp):

Atomkerne auf einer Geraden, 2 π -MOe senkrecht zueinander



Bindungslängen in pm



Dissoziationsenthalpie ca. 960 kJ/mol: sehr schwierig vollständig zu spalten (40% Einfachbindung, 30% 1. Doppelbindung, 25% 2. Doppelbindung)

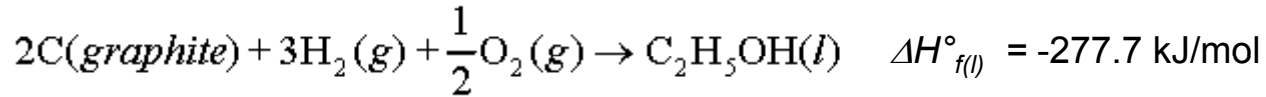
aber: Bildungsenthalpie von Acetylen $\Delta H_f^0 = 227.4$ kJ/mol => **energiereiche Verbindung**

Verbrennungsenthalpie: $\Delta H_r^0 = -1302$ kJ/mol, verteilt auf 3 Produktmoleküle (Flammentemperatur 2500-3100 °C, **Schweißen**)

(vgl. Propan: $\Delta H_r^0 = -2220$ kJ/mol, verteilt auf 7 Produktmoleküle => **kleinere Flammentemperatur**)

Begriffe

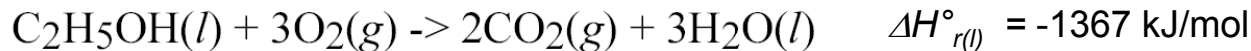
Die **Standard-Bildungsenthalpie** (ΔH°_f) einer Verbindung ist die mit der Bildung aus den Elementen verbundene Enthalpieänderung.



Alle Reaktionspartner müssen sich im Standardzustand (meist 25 °C, 1 atm) befinden. Elemente in der unter Standard-Bedingungen stabilsten Form besitzen eine Standard-Bildungsenthalpie von 0 kJ/mol.

TU BS, Lindel

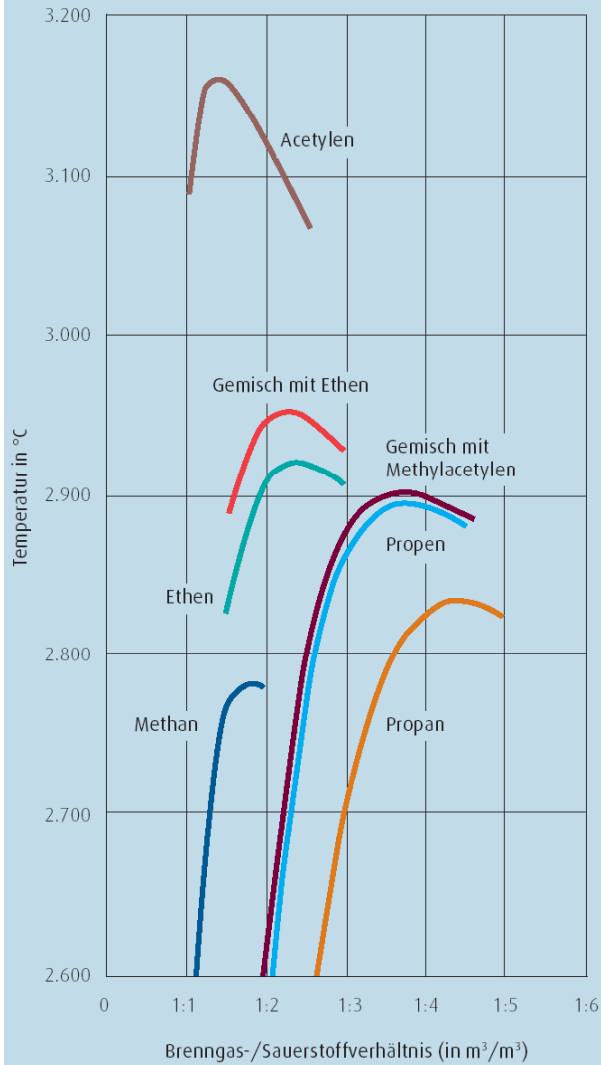
Die **Verbrennungsenthalpie** (ΔH°_r) einer Verbindung bezeichnet die mit der Reaktion mit reinem Sauerstoff verbundene Enthalpieänderung.



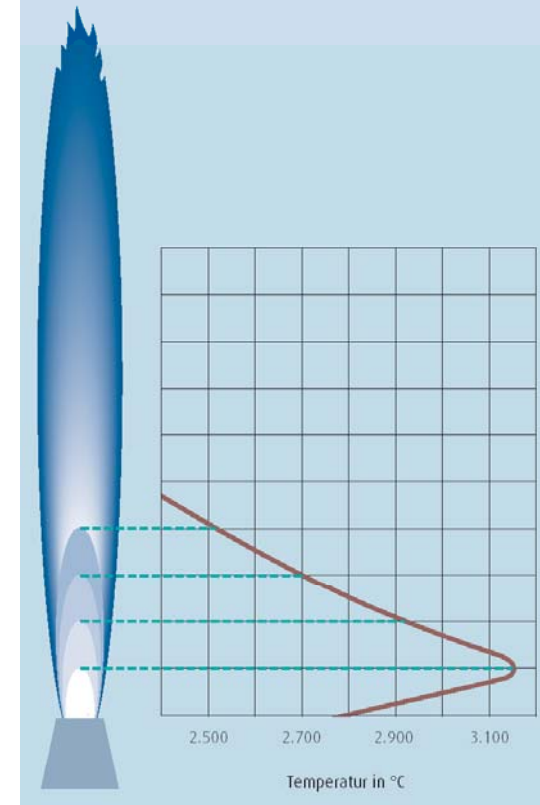
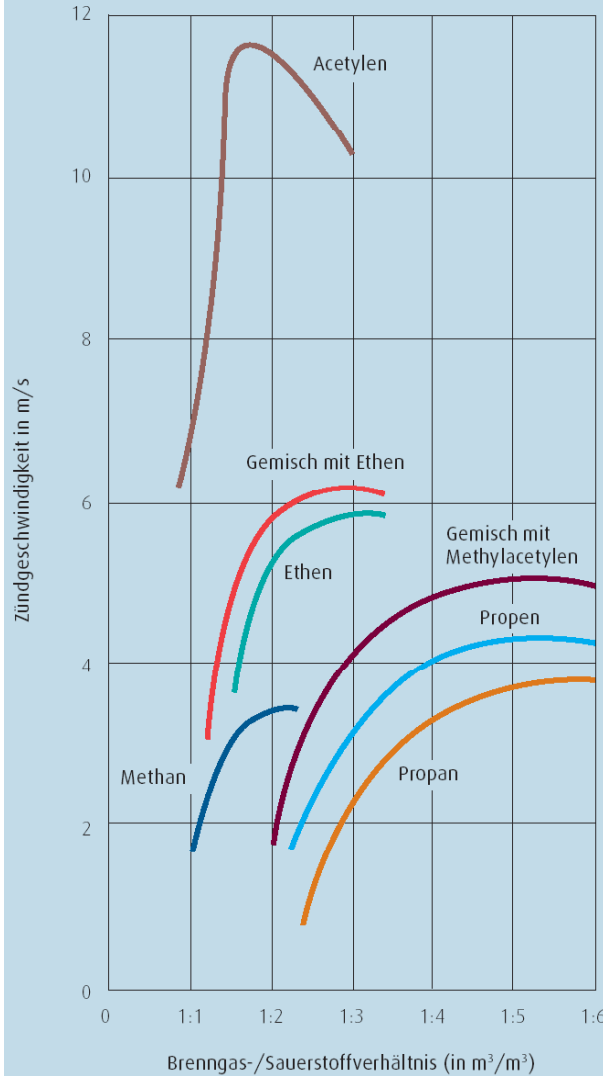
Formulieren Sie obige Gleichungen für Acetylen!

G. Alkine

Flammentemperatur



Zündgeschwindigkeit



Spezifische
Primärflammenleistung =
Zündgeschwindigkeit x
freiwerdende spezifische
Wärme

G. Alkine

Stammverbindung Acetylen

Darstellung über Calciumcarbid:



oder direkt aus C und H₂ im Lichtbogen.



Bei 2000 °C im Lichtbogenplasma (Kathode: W; Anode: Cu) wird Wasserstoff mit Kohlepartikeln (100 µm) wenige ms umgesetzt.

Kohleumsatz 50 %;

Produkte: Acetylen (25 %), CO (20 %), H₂ (35 %).

ungiftig

explosiv, aber handhabbar

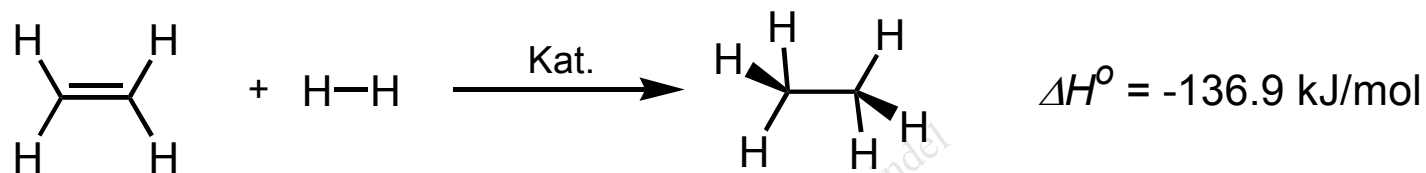
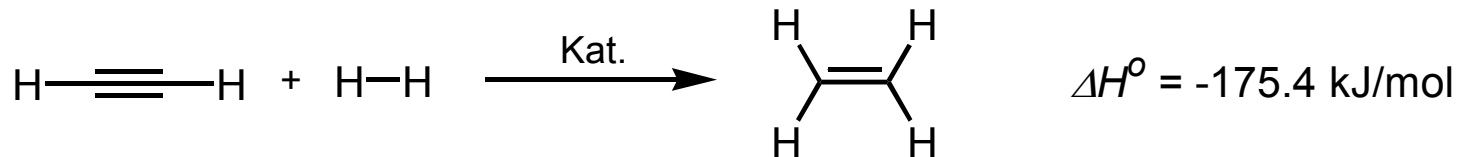
sublimiert bei -85 °C

Darf nicht mit Kupferleitungen in Berührung kommen, da sonst Bildung von explosivem Kupferacetylid.

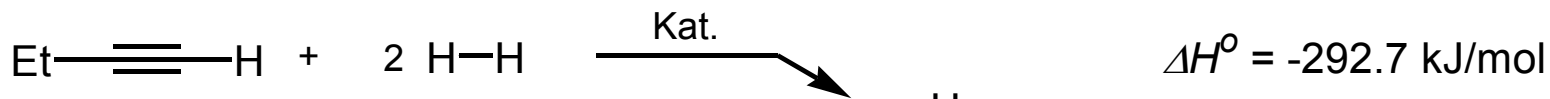
Inhalation führt zur Teilnahmslosigkeit.

G. Alkine

Schrittweise Hydrierung von Acetylen:



Internale Alkine stabiler als terminale:

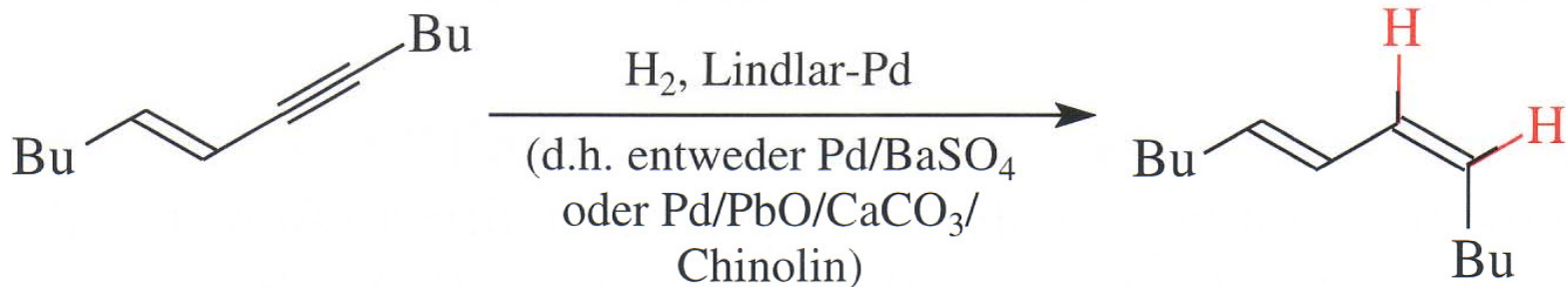


G. Alkine

Selektive Hydrierung zu Alkenen

Z-selektiv

(Lindlar-Hydrierung)

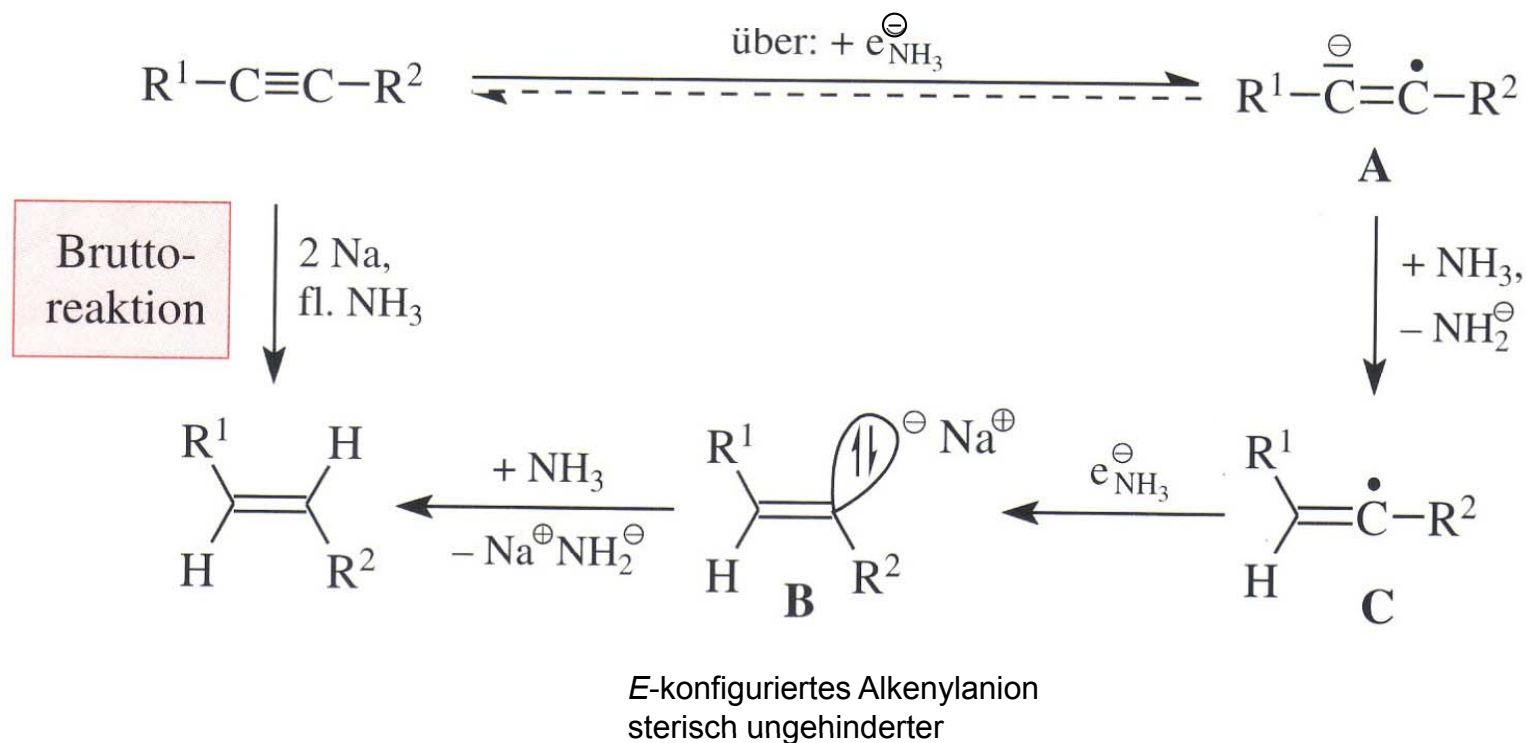


Strukturen von Chinolin, Isochinolin und Pyridin?

G. Alkine

Selektive Hydrierung zu Alkenen

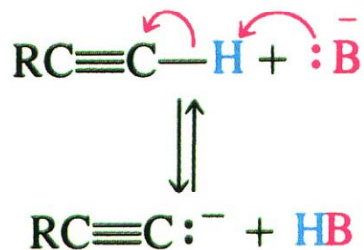
E-selektiv



Abwechselnd ein Elektron aus Na und ein Proton aus NH₃.

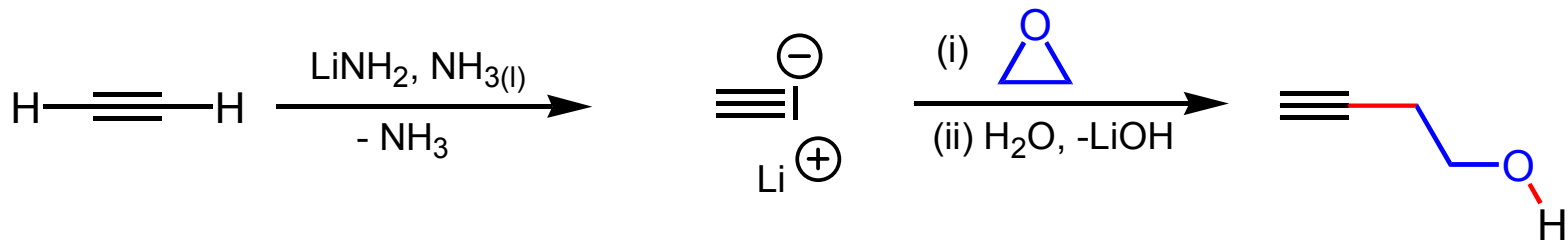
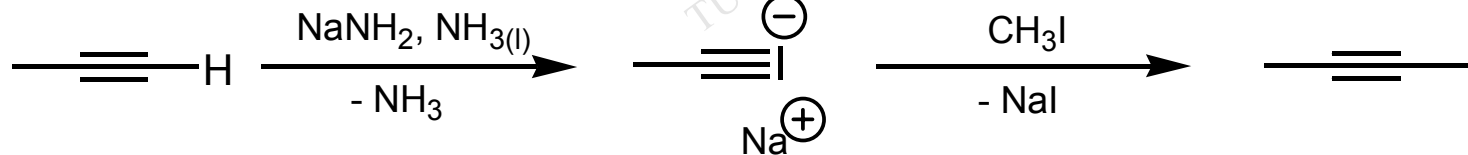
G. Alkine

Deprotonierung von 1-Alkinen



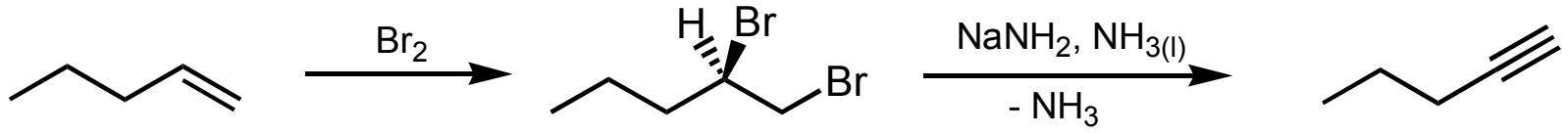
pK_s ca. 25

Ein Carbanion ist desto stabiler, je größer sein s-Charakter (Elektronen in s-Orbitalen werden stärker angezogen als in p-Orbitalen).

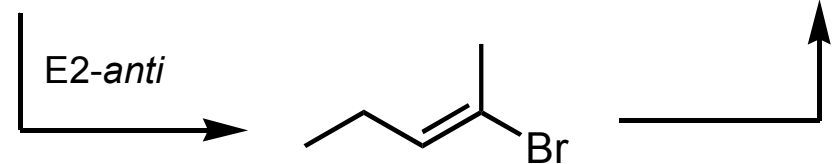
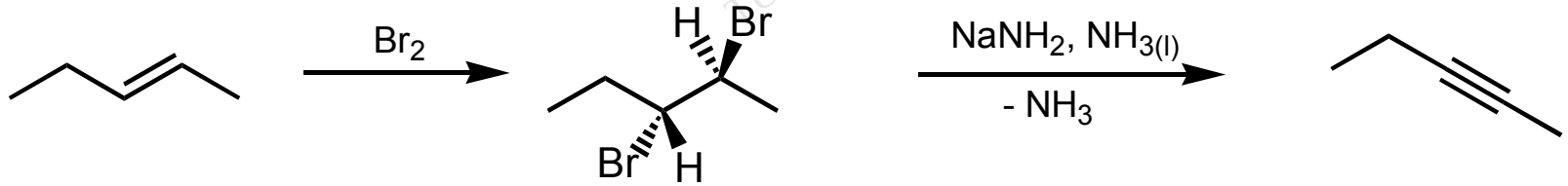


G. Alkine

Synthese aus Alkenen durch Dihalogenierung/doppelte Dehydrohalogenierung



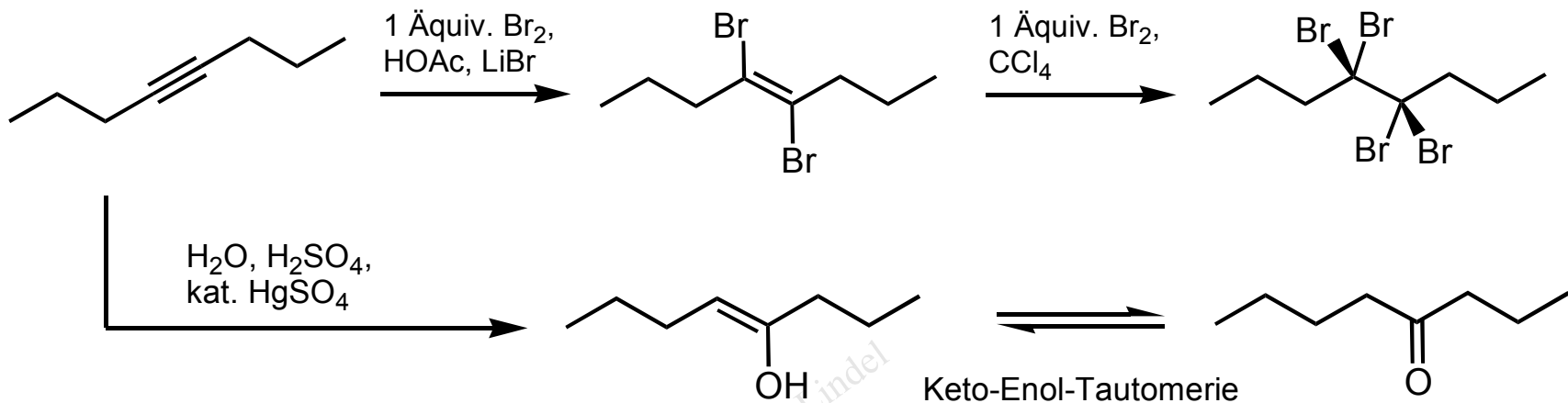
Warum werden hier 3 Äquiv. Base benötigt?



Newman-Projektion?

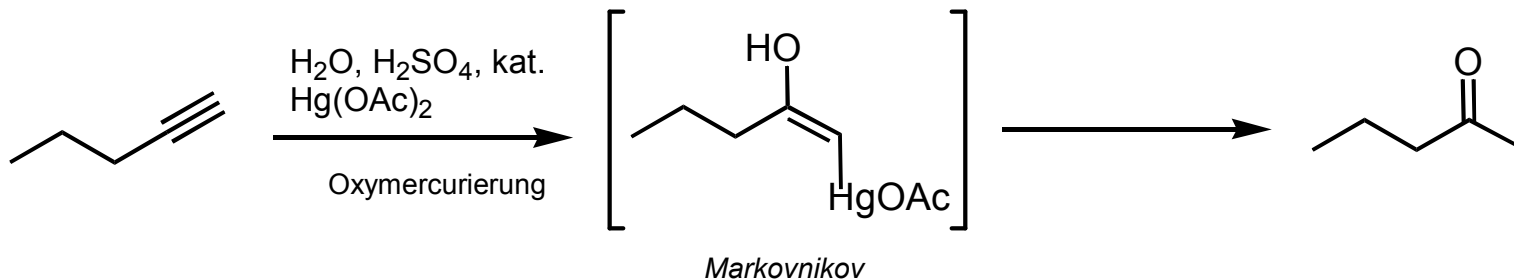
G. Alkine

Elektrophile Addition an Alkine



Genutzt wird die große Affinität von Hg^{2+} zu Alkinen.

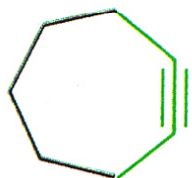
Terminale Alkine liefern Ketone, keine Aldehyde (*Markovnikov!*)



G. Alkine

Cycloalkine

Berechnete Spannungsenergien einiger Cycloalkine



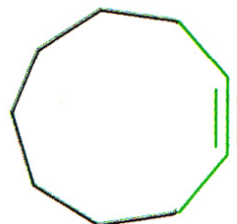
Cycloheptin

130.2



Cyclooctin

87.1



Cyclononin

68.7



Cyclodecin

41.5

kJ/mol



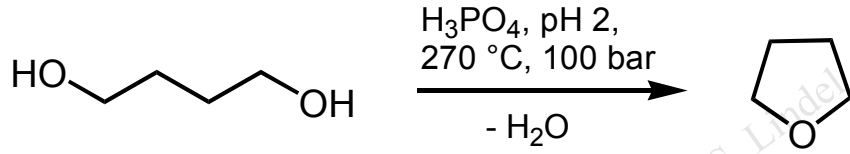
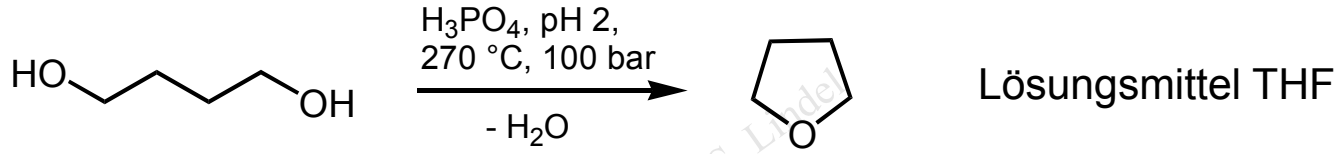
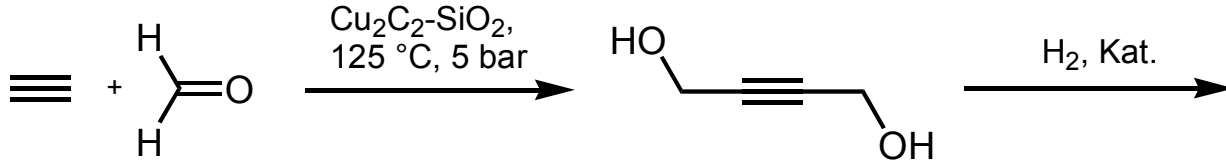
Cycloheptin: kleinstes isoliertes
unsubstituiertes Cycloalkin

HWZ in CH_2Cl_2

bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$: < 1 min; bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$: 1 h

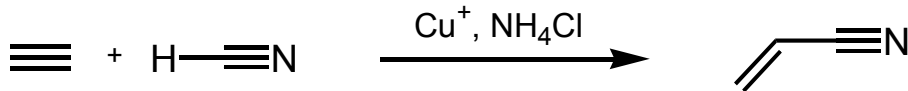
G. Alkine

Industrielle Chemie des Acetylens, z. B. Hydroxyalkylierung mit Formaldehyd:



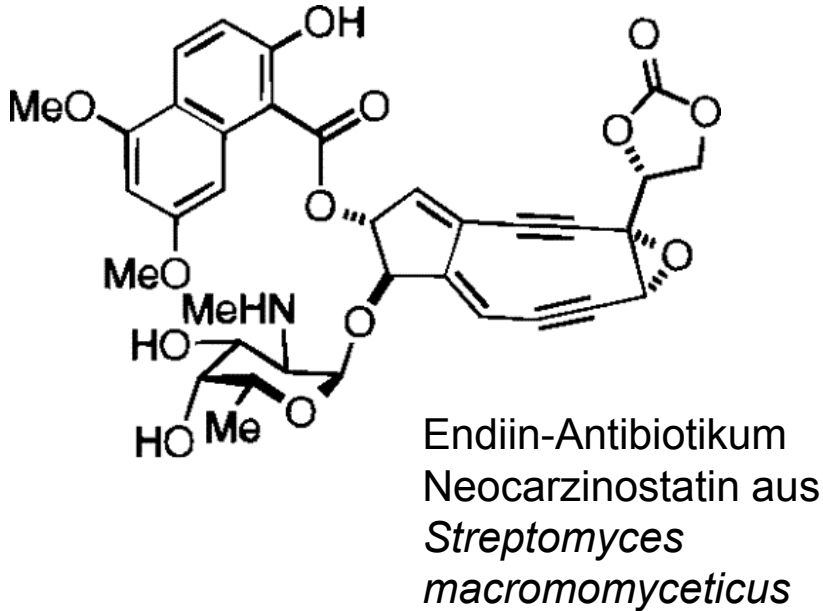
Lösungsmittel THF

Synthese von Acrylnitril (Monomer von Polyacrylnitril, "Orlon")

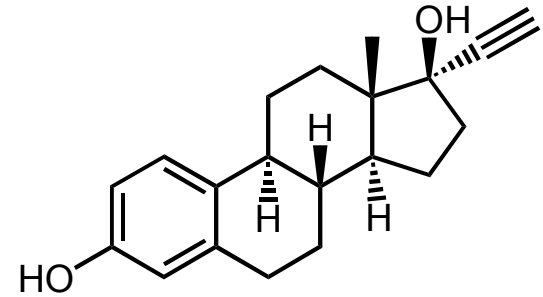


G. Alkine

Und noch etwas aus der Biologie

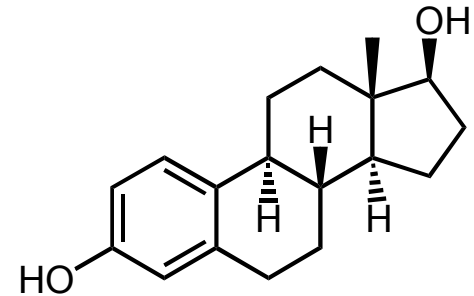


Spaltet DNA über radikalischen Mechanismus



17-Ethinylöstradiol

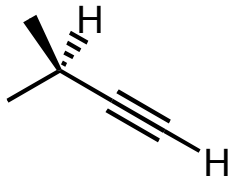
Synthese: Inhoffen, 1938 (Schering)



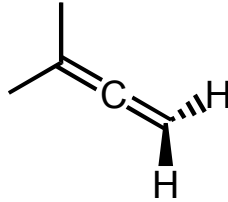
Sexualhormon Östradiol

G. Alkine

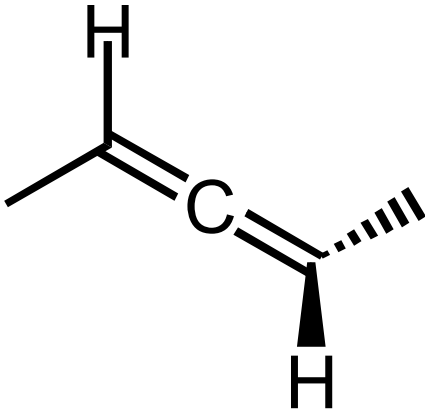
Die Zentralatome von Allenen sind ebenfalls sp-hybridisiert.



KOH, EtOH, 170 °C

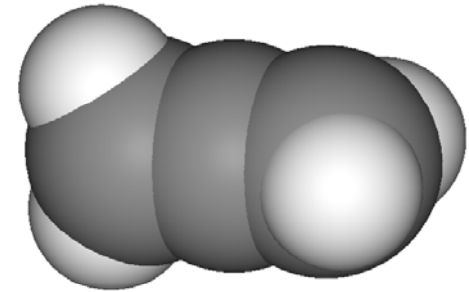
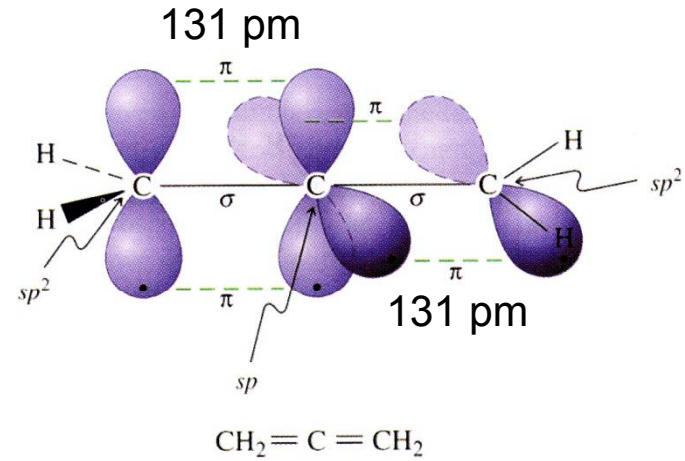


1,1-Dimethylallen



chiral: *aS* oder *aR*?

1,3-Dimethylallen



Stammverbindung