

Organische Stofflehre

1 Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffe, abgekürzt KW, sind die einfachsten organischen Verbindungen. Sie bestehen nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff.

1.1 Alkane

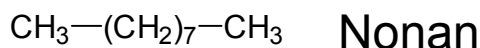
Alkane sind gesättigte, offenkettige Kohlenwasserstoffe.

Allgemeine Summenformel: C_nH_{2n+2}

Nomenklatur

Vom einfachsten möglichen Kohlenwasserstoff, dem Methan CH_4 , lässt sich durch Erweiterung des Kohlenstoffgerüsts um jeweils eine CH_2 -Gruppe die homologe Reihe der Alkane ableiten. Die ersten vier Glieder der Reihe tragen Trivialnamen. Zur Bezeichnung der höheren Glieder verwendet man griechische Zahlwörter und versieht sie mit der Endung **-an**.

CH_4	Methan	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Decan
CH_3-CH_3	Ethan	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	Undecan
$CH_3-CH_2-CH_3$	Propan	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	Dodecan
$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Butan	$CH_3-(CH_2)_{11}-CH_3$	Tridecan
$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Pentan	$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$	Hexadecan
$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Hexan	$CH_3-(CH_2)_{16}-CH_3$	Octadecan
$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Heptan	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	Eicosan
$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Octan	C_nH_{2n+2}	Alkan

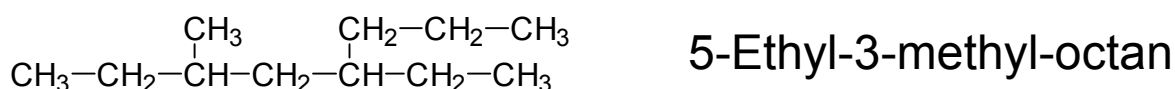


Bereits für die Formel C_4H_{10} sind zwei Strukturen möglich. Die Isomerenzahl wächst sehr stark mit steigender Kohlenstoffzahl. Von C_7H_{16} existieren 9, von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ schon 75 Isomere.

Zur Bezeichnung von Alkanen mit verzweigten Ketten sucht man die längste im Molekül vorhandene Kohlenstoffkette, den Stamm. Sie gibt der Verbindung den Namen.

Die Namen der Seitenketten ergeben sich aus den Namen der entsprechenden Alkane durch Ersetzen der Endung -an durch -yl (allgemein Alkyl). Sie werden mit ihrer Stellungsziffer dem Stammnamen in alphabetischer Reihenfolge vorangestellt.

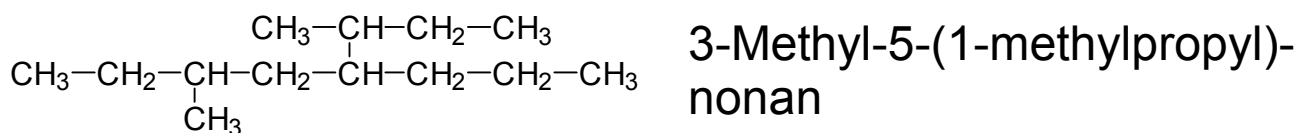
Die Numerierung der Stammkette erfolgt so, dass die Stellungsziffern der Seitenketten der Größe nach geordnet eine möglichst kleine Zahl ergeben.



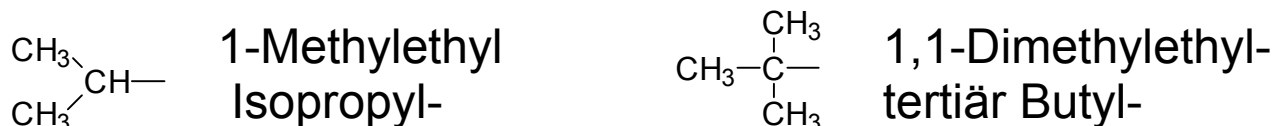
Tritt eine gleichartige Seitenkette (Alkylrest) mehrfach auf, werden die Vorsilben di-, tri-, tetra- usw. verwendet (zählen nicht für die alphabetische Reihenfolge).



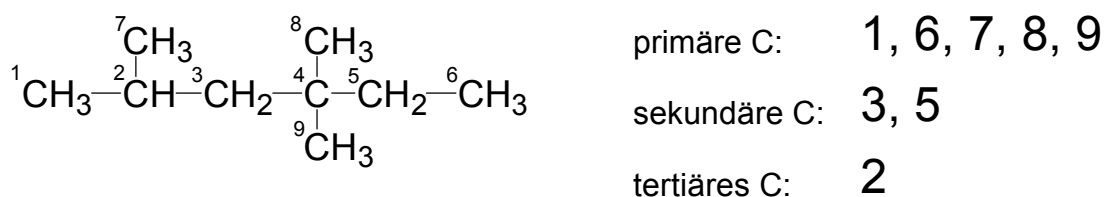
Ist eine Seitenkette selbst verzweigt, so ist auch hier die längste Kette für den Namen der Seitenkette verantwortlich. Die Numerierung der Seitenkette erfolgt so, dass die Verknüpfungsstelle die Ziffer 1 erhält.



Einige verzweigte Radikale tragen auch Trivialnamen.



Je nach der Anzahl C-C-Bindungen, die von einem bestimmten Kohlenstoffatom ausgehen, bezeichnet man dieses als **primär**, **sekundär**, **tertiär** oder **quartär**.



quartäres C: 4

Vorkommen

Die gesättigten KW kommen in bedeutenden Mengen im Erdöl vor. Erdöl ist ein kompliziertes Gemisch vorwiegend aus Alkanen. Es ist wahrscheinlich durch langsame bakteriologische Zersetzung tierischer und pflanzlicher Stoffe unter Luftabschluss entstanden.

Erdölvorkommen sind meistens von Erdgas begleitet. Methan ist der Hauptbestandteil des Erdgases neben geringen Anteilen von Ethan, Propan, Butan. Methan entsteht vorwiegend bei der Einwirkung von Mikroorganismen auf Zellulose und andere organische Materialien unter Luftausschluss. Es findet sich auch als Sumpfgas und Grubengas und entsteht bei der Abwasserreinigung aus Faulschlamm.

Gewinnung

Das rohe Erdöl wird in der petrochemischen Industrie (Raffinerien) aufgearbeitet und fraktioniert. Aus Erdöl werden Alkane bis C_{20} durch Destillation isoliert (bis $370\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die erhaltenen Fraktionen werden verwendet als Treibstoffe, Heizmittel, Schmieröle, Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien für Synthesen.

Die Gewinnung der einzelnen Alkane aus Erdgas erfolgt durch selektive Absorption oder fraktionierte Tieftemperaturkondensation und anschließender Destillation.

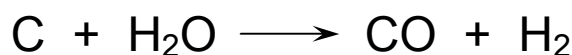
Herstellung

katalytische Hydrierung

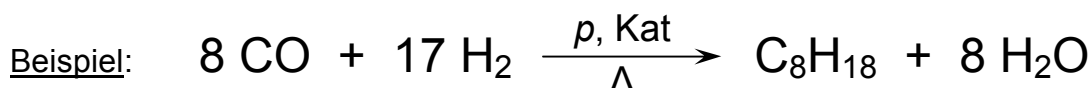
Der Rückstand aus der Erdölfraktionierung, Teer oder auch Kohle werden bei Temperaturen bis $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ und unter hohem Druck mit Wasserstoff zu flüssigen KW hydriert (Bergius-Verfahren).

Kohleverflüssigung

Koks reagiert mit heissem Wasserdampf zu einem Gemisch aus CO und H_2 .



Daraus entstehen mit zusätzlichem H_2 , unter Druck und über heisse Katalysatoren geleitet (Fischer-Tropsch-Synthese) vorwiegend Alkane bis C_9 .

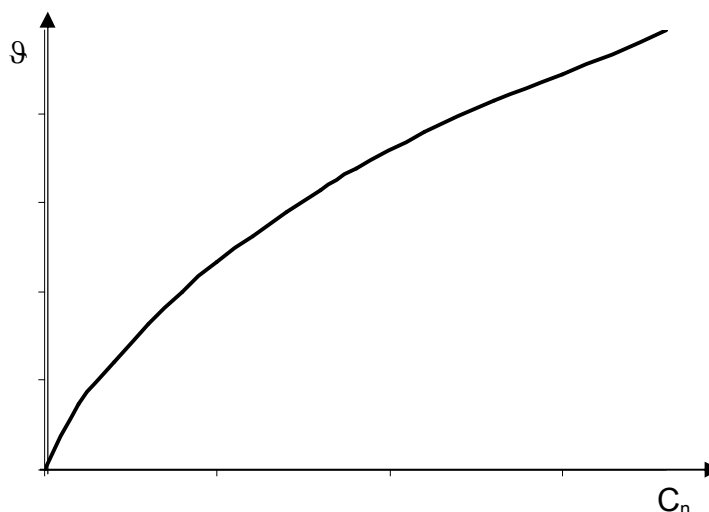


Eigenschaften

Die Alkane sind farblose Substanzen, deren flüssige Vertreter benzin- oder petroleumartig riechen.

Die ersten 4 Glieder der homologen Reihe der unverzweigten Alkane sind bei Raumtemperatur gasförmig, die Alkane von C_5 bis C_{16} sind flüssig, die übrigen fest (Paraffine). Die Dichte ist immer kleiner als 1.

Name	Siedepunkt (°C)
Methan	-164
Ethan	-89
Propan	-42
Butan	-0,5
Pentan	36
Hexan	69
Heptan	98
Octan	126
Nonan	151
Decan	174
Dodecan	216
Tetradecan	251
Hexadecan	280
Nonadecan	330



Zwischen den parallel angeordneten, zickzackförmig gefalteten Ketten treten Van der Waals Kräfte auf, die mit zunehmender Kettenlänge grösser werden.

Geradkettige Alkane haben etwas höhere Siedepunkte als ihre verzweigten Isomeren.

Gerüst	Siedepunkt (°C)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	125,7
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	117,7
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH-CH_2-CH_2-CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$	106,8
$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \quad \\ CH_3-C-C-CH_3 \\ \quad \\ H_3C \quad CH_3 \end{array}$	106,3

Die Van der Waals Kräfte zwischen langen, unverzweigten

Molekülen sind grösser als zwischen verzweigten, kompakten.

Die Dichte der Alkane ist stets kleiner als 1 g/cm^3 .

Wegen der geringen Polarität der C-H-Bindung sind die Alkane unpolar. Sie sind hydrophob und lipophil. In Wasser sind sie deshalb unlöslich, in unpolaren Lösemitteln lösen sie sich dagegen gut.

hydrophob: wasserfeindlich
lipophil: fettliebend

Methan und Ethan haben eine geringe Toxizität. Propan und Butan zeigen - wie auch die Dämpfe der flüssigen Alkane - schwach narkotische Wirkungen.

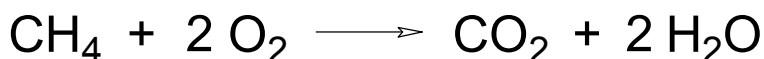
Unverbrannte Alkane in der Atmosphäre sind am Treibhauseffekt beteiligt.

Reaktionen

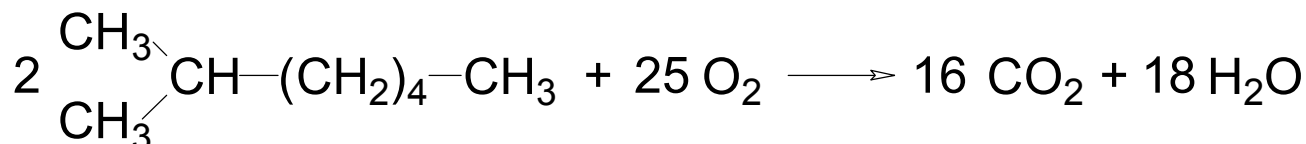
Alkane haben eine geringe Reaktivität. Sie gehen erst bei höheren Temperaturen Reaktionen ein und reagieren unspezifisch.

Verbrennung

Alkane und Cycloalkane sind wichtige Energieträger und reagieren nach der Zündung mit Sauerstoff exotherm zu Kohlendioxid und Wasser.

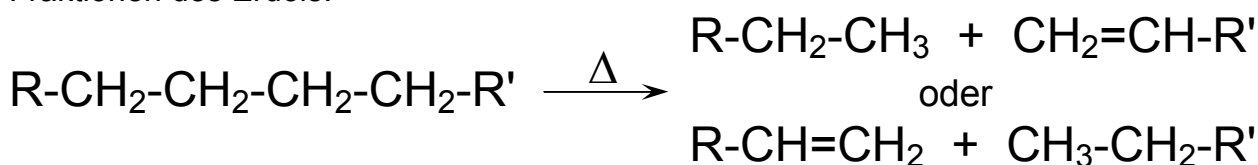


Beispiel: Verbrennung von 2-Methylheptan (Bestandteil von Benzin)



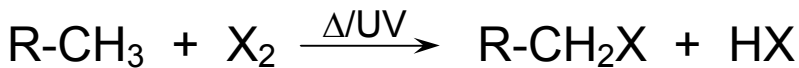
Cracken

Beim thermischen Cracken entstehen durch Spaltung von C-C-Bindungen gesättigte und ungesättigte KW. Es ist ein Verfahren zur Gewinnung von Benzin aus den höher siedenden Fraktionen des Erdöls.

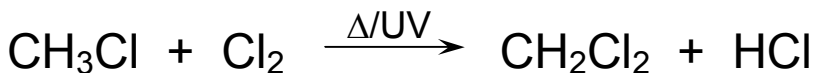
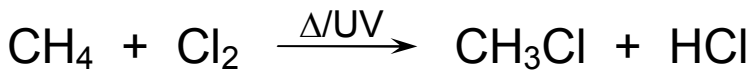


Halogenierung

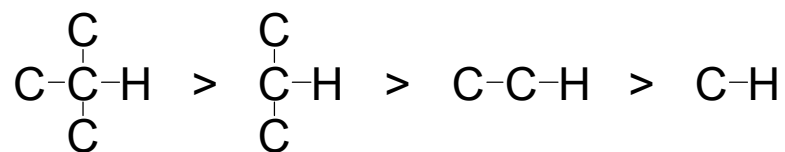
In Alkanen können ein oder mehrere Wasserstoffatome in einer Substitutionsreaktion durch ein Halogen ersetzt werden.



Beispiel: Stufenweise Chlorierung von Methan



Die Halogenierung höherer Alkane gibt schwer trennbare Gemische von Stellungsisomeren. Man beobachtet allerdings eine deutliche Abnahme der Reaktionsfähigkeit in der Reihenfolge



Verwendung

Brennstoffe (Methan, Propan, Butan, Benzin, Paraffin)

Schmiersubstanzen

Lösungsmittel (Hexan, Reinbenzin)

Russ für Druckerschwärze/Füllstoff (Methan)

Ausgangsstoff in der Chemie

Cycloalkane

Cycloalkane sind gesättigte, alicyclische Kohlenwasserstoffe

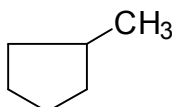
Allgemeine Summenformel: C_nH_{2n}

Nomenklatur

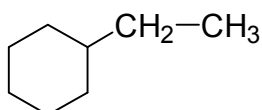
Die Cycloalkane werden analog den Alkanen benannt. Der Stamm bekommt die Vorsilbe **Cyclo-**.



Cyclohexan

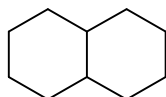


Methylcyclohexan



1-Ethyl-2-methyl-cyclohexan

Bei polycyclischen Ringsystemen wird die Anzahl der vorhandenen Ringe durch die Präfixe Bicyclo-, Tricyclo- usw. angegeben. Die Grösse der Ringe wird durch Zählen der C-Atome zwischen den "Brückenköpfen" ausgedrückt, wobei man mit der längsten Brücke beginnt. Die Zahlen werden in eckige Klammern gesetzt und durch Punkte getrennt.



Bicyclo[4.4.0]dekan



Bicyclo[3.1.1]heptan

Vorkommen, Gewinnung

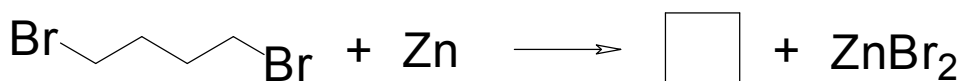
Gewisse Erdölarten sind besonders reich an Cycloalkanen, darunter vor allem Cyclohexane und Cyclopentane.

Herstellung

Alicyclische Verbindungen können durch katalytische Hydrierung aromatischer Verbindungen erhalten werden.

Um Verbindungen mit alicyclischen Ringen im Labor herzustellen, ist es notwendig, von offenkettigen Verbindungen auszugehen und diese durch eine bestimmte Reaktion zum Ring zu schliessen. Die verwendeten Reaktionen sind Standardreaktionen, die zum Zweck des Ringschlusses entsprechende abgewandelt werden.

Intramolekulare Wurtz-Reaktion



Eigenschaften

In den physikalischen Eigenschaften gleichen sie naturgemäss stark den offenkettigen Verbindungen.

Die Siedepunkte der Cycloalkane liegen etwas höher als die der Alkane gleicher C-Zahl.

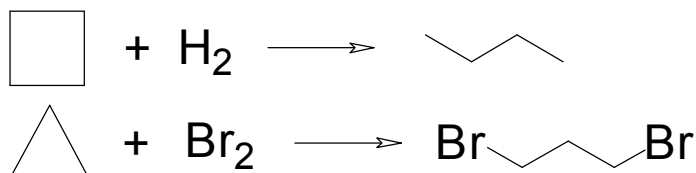
Die Ringstruktur bedeutet eine höhere Ordnung und damit stärkere Van der Waals-Kräfte.

Reaktionen

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit nehmen die "kleinen" Ringe bis C₅ eine Sonderstellung ein. Sie sind reaktionsfähig und daher instabil. Die Reaktionsfähigkeit nimmt vom Cyclopropan zum Cyclopentan ab.

Ihre Struktur ist ein annähernd ebenes, regelmässiges Vieleck mit z.T. erheblicher Ringspannung. Je mehr der Bindungswinkel im Vieleck vom Tetraederwinkel abweicht, umso gespannter und reaktiver ist der Ring.

Einfache Reaktionen mit Cyclopropan und Cyclobutan führen zur Ringöffnung:



Die grösseren Ringsysteme unterscheiden sich nicht von den normalen Kohlenwasserstoffen. Ihre Reaktionen entsprechen denjenigen der Alkane.

Der Winkel im Cyclopentan weicht nur um etwa 1° vom Tetraederwinkel ab. Cyclohexan und grössere Ringe haben keine ebene Struktur mehr und können dadurch den Tetraederwinkel einhalten.

Cyclohexan



In Cycloalkanen ist die freie Drehbarkeit um die C-C-Achse aufgehoben. Disubstituierte Cycloalkane treten deshalb in zwei fassbaren stereoisomeren Formen auf, die sich durch die Stellung der Substituenten am Ring unterscheiden.

1,3-Dimethylcyclopentan

