

Organische Chemie II

Für Studierende der Biologie,
der Pharmazeutischen Wissenschaften
sowie der Gesundheitswissenschaften und Technologie

2. Semester, FS 2017

Prof. Dr. Carlo Thilgen

Alkine und Cycloalkine

C. Thilgen, OC II, 4.4.17

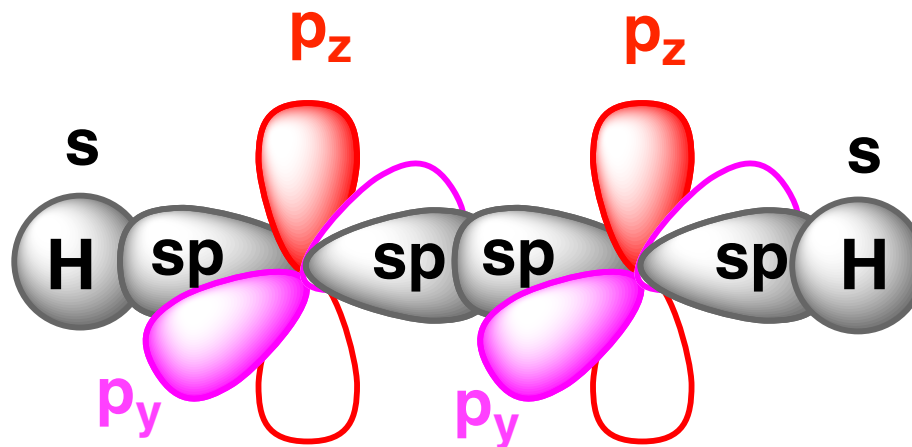
Diese Unterlagen sind nur für den ETH-internen Gebrauch durch die Studierenden der Vorlesung OC II gedacht. Sie dürfen ohne ausdrückliche schriftliche Genehmigung des Dozenten nicht an Aussenstehende weitergegeben werden.

© Carlo Thilgen, ETH Zürich.

Lernziele

- **Alkine** (trivial „**Acetylene**“) sind gekennzeichnet durch **$\text{C}\equiv\text{C}$** -Einheit:
 - beinhaltet **eine** σ - und **zwei** \perp aufeinander stehende **π -Bindungen**;
 - **kurze** Bindung (120 pm);
 - $\text{mBE} \approx 200 \text{ kcal/mol} \rightarrow$ stärker als $\text{C}-\text{C}$ und $\text{C}=\text{C}$, aber **nicht so stark wie drei $\text{C}-\text{C}$** ;
 - Acetylen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ und kleine Alkine sind **stark endotherme** Verbindungen ($\Delta H^\circ_f > 0$).
- $\text{C}\equiv\text{C}$ können **durch Eliminierungsreaktionen erzeugt** werden.
- $\equiv\text{C}-$ ist sp -hybridisiert (50% s-Anteil!) $\rightarrow \text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$ hat eine für KW **hohe Acidität** ($\text{p}K_a \approx 25$) \rightarrow verhältnismässig leichte Deprotonierung \rightarrow **gutes Nukleophil $\text{RC}\equiv\text{C}^-$** \rightarrow **S_N -Reaktionen** \rightarrow **$\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfungsreaktionen** !
- Bzgl. **Additionsreaktionen** verhält sich $\text{C}\equiv\text{C}$ ähnlich wie $\text{C}=\text{C}$.
Möglichkeit doppelter Additionen.

Alkine ('Acetylene'): Struktur und Bindungsverhältnisse



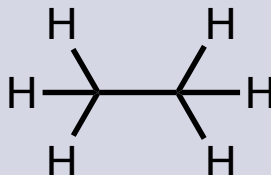
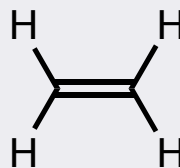

BDE-Werte* [kcal/mol]: 128 229



*BDE = Bindungsdissoziationsenthalpie (s. OC1-Skript, Kap. 7)

Alkine ('Acetylene'): Struktur und physikalische Eigenschaften

Vergleichende Übersicht einiger physikochemischer Daten von Ethan, Ethen und Ethin

	Bindungs- länge $d(\text{CC})$ [pm]	Bindungs- länge $d(\text{CH})$ [pm]	mBE(CC) [kcal/ mol]	$\text{p}K_{\text{a}}$	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ [kcal/ mol]
	154	109.4	83	50	-20
	134	108.7	146	44	+12.5
	120	106	200	25	+54

C. Thilgen, OC II, 4.4.17

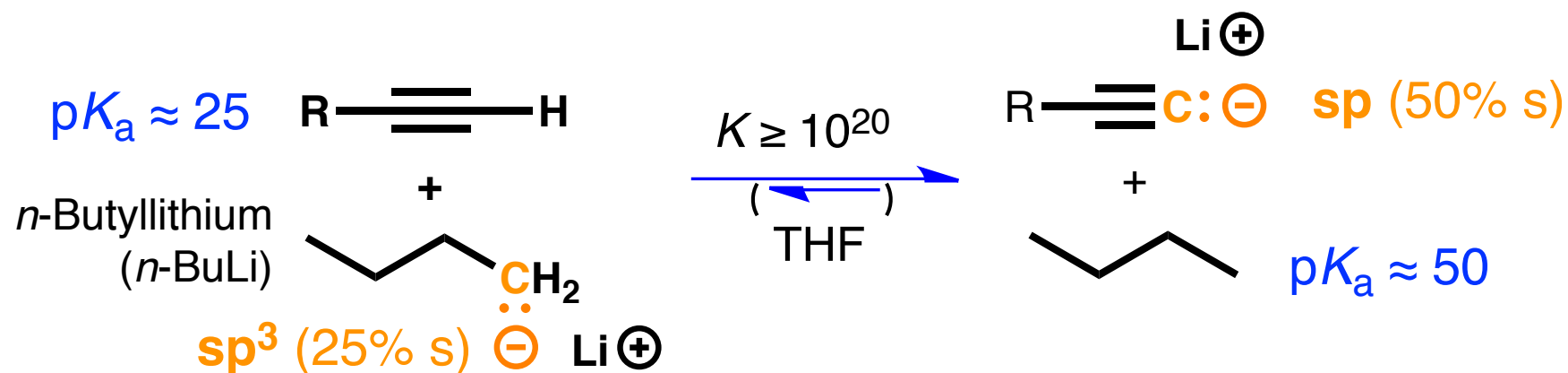
Alkine ('Acetylene'): Struktur und physikalische Eigenschaften

Inhalt obiger Tabelle in Worten ausgedrückt:

- Bindungsordnung $\uparrow \Rightarrow$ **Bindungslänge $d(\text{CC})$** \downarrow
- s-Charakter des involv. Hybridorbitals $\uparrow \Rightarrow$ **Bindungslänge $d(\text{CH})$** \downarrow
($\text{sp} \rightarrow 50\%$ s-Charakter; $\text{sp}^2 \rightarrow 33\%$ s-Ch.; $\text{sp}^3 \rightarrow 25\%$ s-Ch.).
- Eine π -**Bindung** ist **energet. weniger „wert“** als eine σ -**Bindung**:
 $\text{mBE}(\text{C}=\text{C}) < 2 \text{ mBE}(\text{C}-\text{C})$;
 $\text{mBE}(\text{C}\equiv\text{C}) < 3 \text{ mBE}(\text{C}-\text{C})$.
- **Acidität der C–H-Gruppe**: s-Charakter des Hybridorbitals am C \uparrow
 \Rightarrow Stabilis. des beherbergten freien e^- -Paars nach Deprotonierung \uparrow
 \Rightarrow Acidität(C–H) \uparrow .
- $\Delta H^\circ_f(\text{Ethan}) < 0$; $\Delta H^\circ_f(\text{Ethen}) > 0$; $\Delta H^\circ_f(\text{Ethin}) \gg 0$.
Ethin ist ein sehr **energiereiches Molekül**, und die meisten seiner Reaktionen sind stark exotherm (\rightarrow Schweissbrennerflammen $\approx 2500^\circ$).

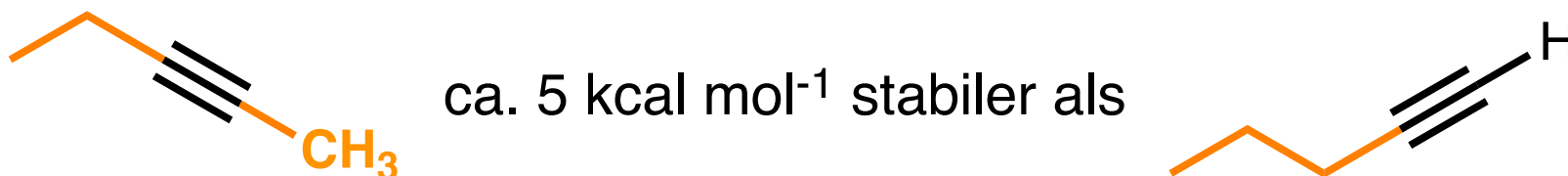
Alkine ('Acetylene'): Struktur und physikalische Eigenschaften

Acidität von Acetylenen und Erzeugung von Acetylide:



C. Thilgen, OC II, 4.4.17

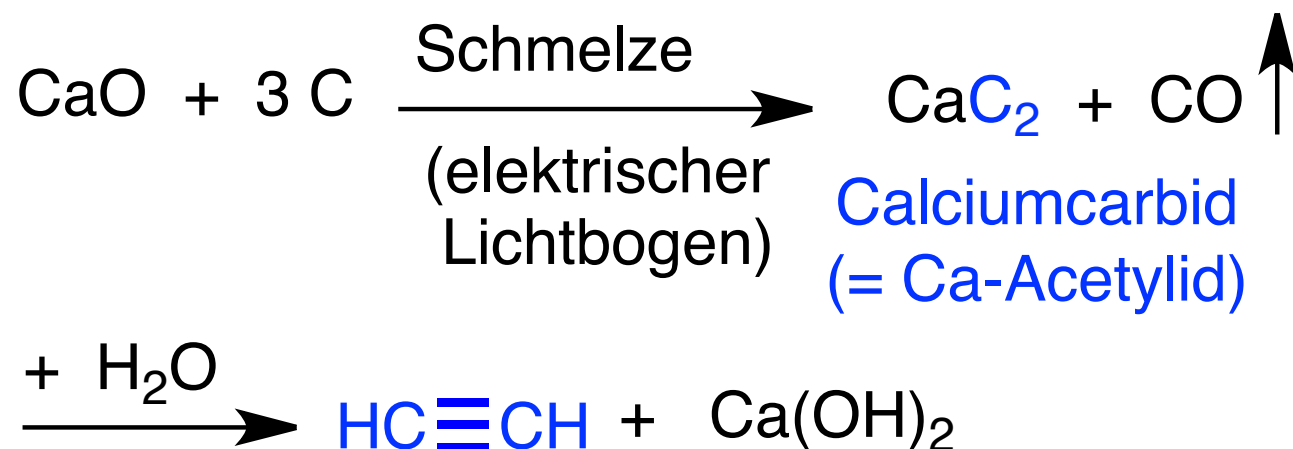
Isomerie von Alkinen:



Erklärung: Alkylsubstituenten stabilisieren die Mehrfachbindung durch Hyperkonjugation (wie bei Alkenen !).

Darstellung von Alkinen

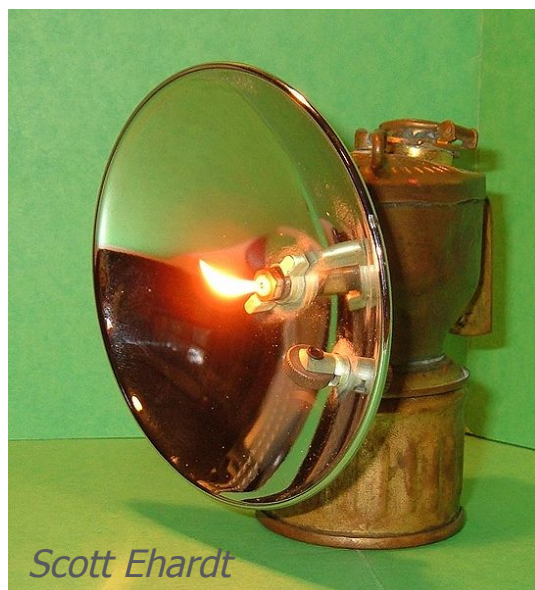
Herstellung von Acetylen (*F. Wöhler* [1862] und noch lange Zeit danach):



Heute:

vor allem durch
Cracken von Erdöl
und Erdgas.

igen, OC II, 4.1.17

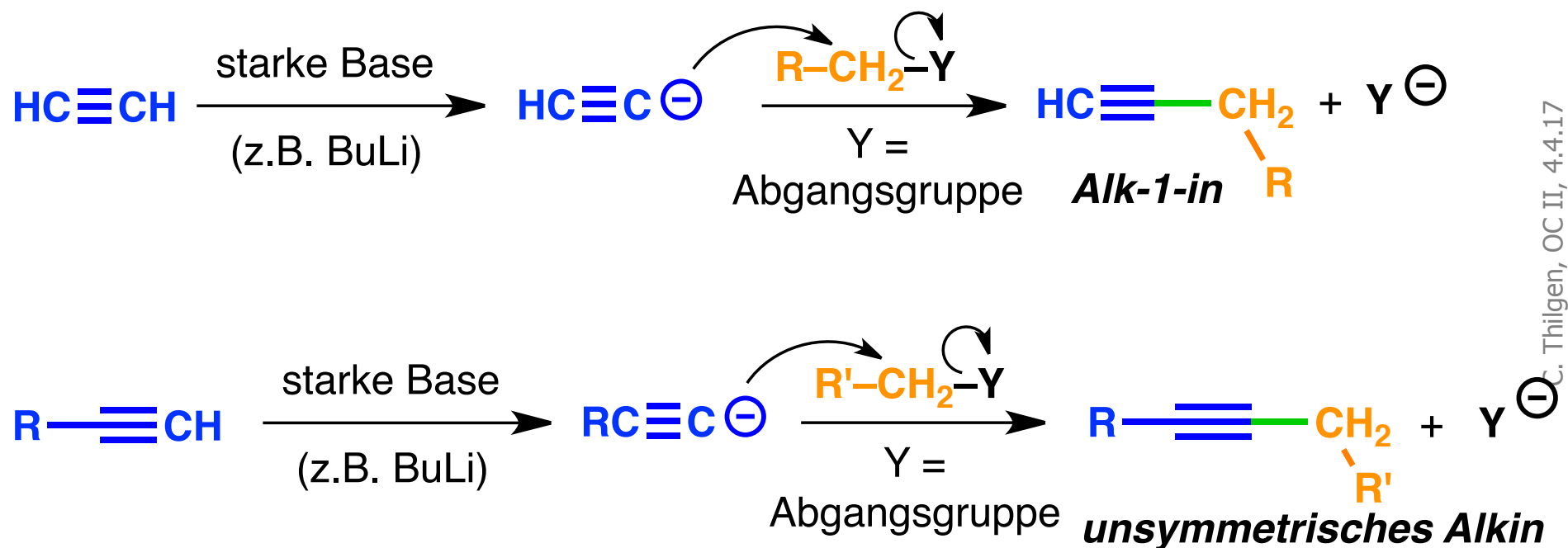


Carbidlampen:
hell leuchtende und
russende Flamme
beim Verbrennen
von *in situ*
erzeugtem Acetylen.



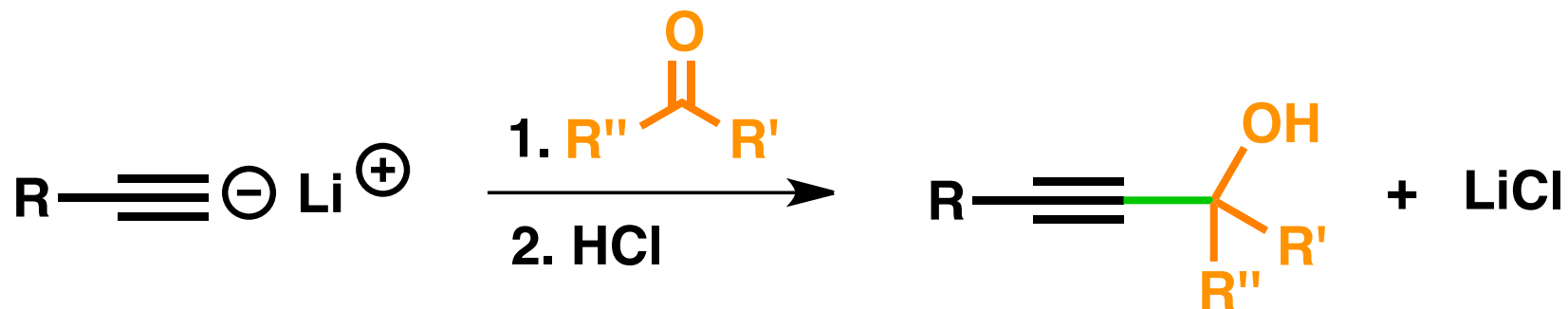
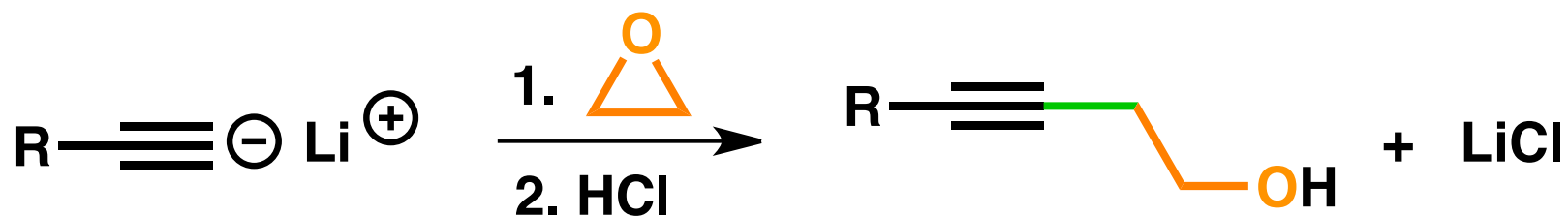
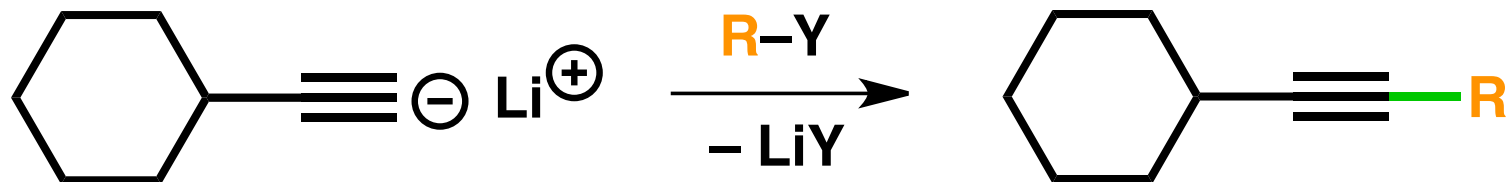
Darstellung von Alkinen

Herstellung substituierter Alkine durch Alkylierung von Acetylenen:



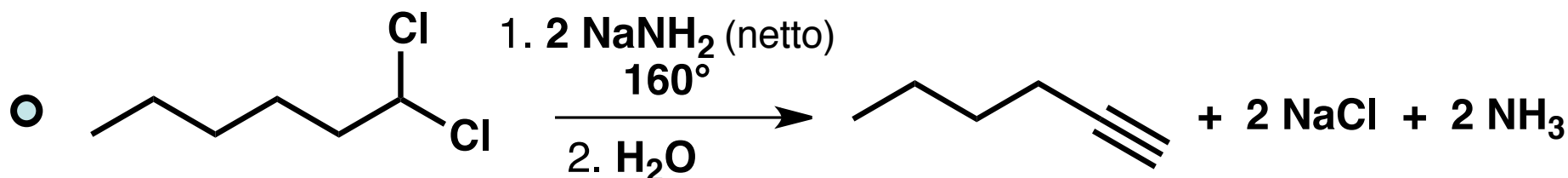
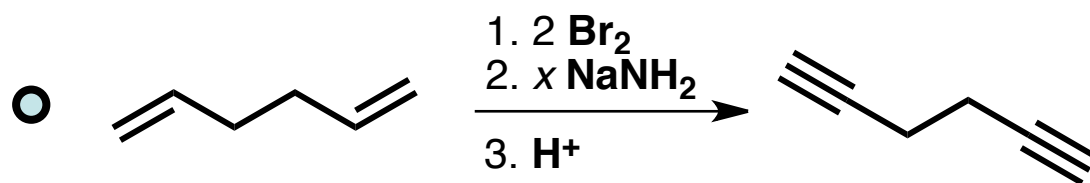
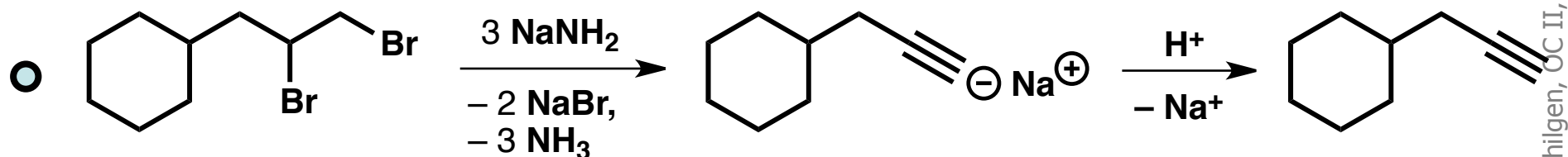
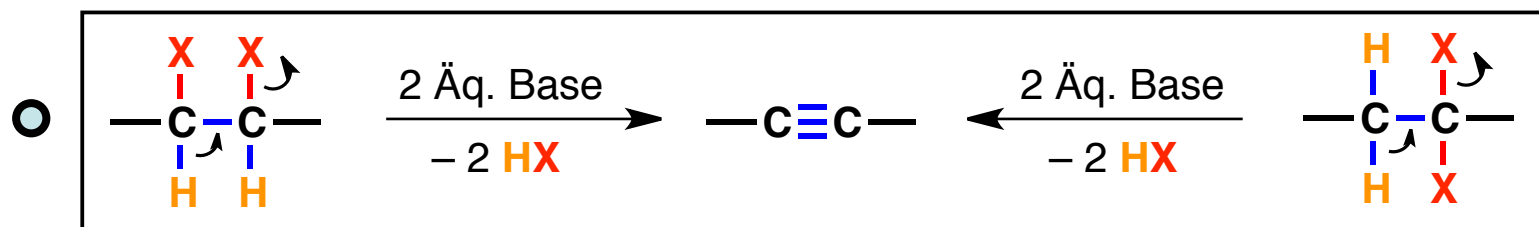
Umsetzung des Acetylid-Ions mit einem Alkylierungsmittel
= S_N2-Reaktion !

Darstellung von Alkinen durch Alkylierung von Acetylenen



Darstellung von Alkinen

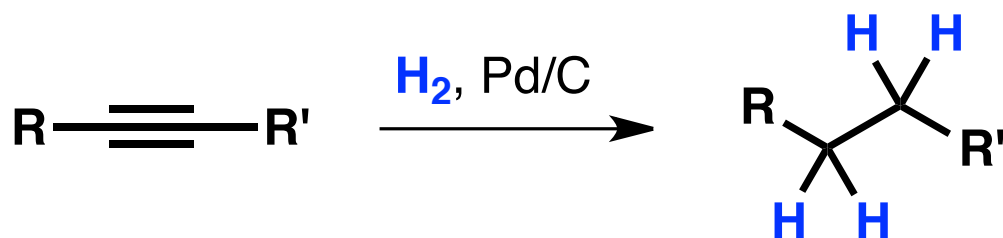
Erzeugung der Dreifachbindung durch Eliminierung von HX:



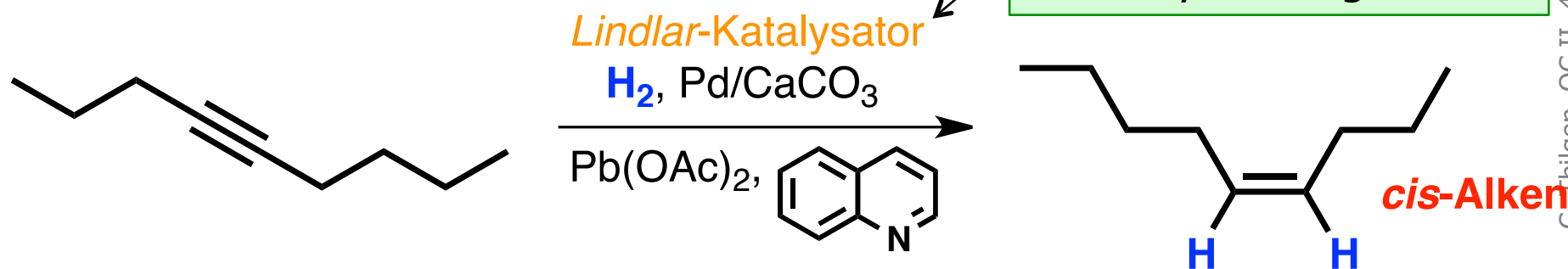
C. Thilgen, OC II, 4.4.17

Reaktionen von Alkinen

Katalytische Hydrierung:

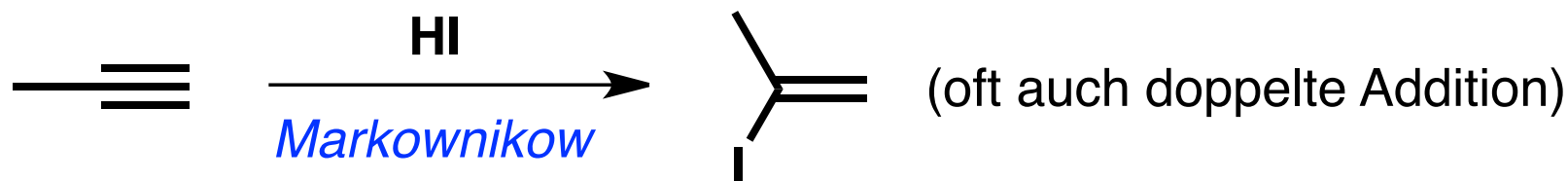


Lindlar-Katalysator =
mit gewissen Stoffen
partiell desaktivierter
(‘vergifteter’) Katalysator
→ Teilhydrierung.



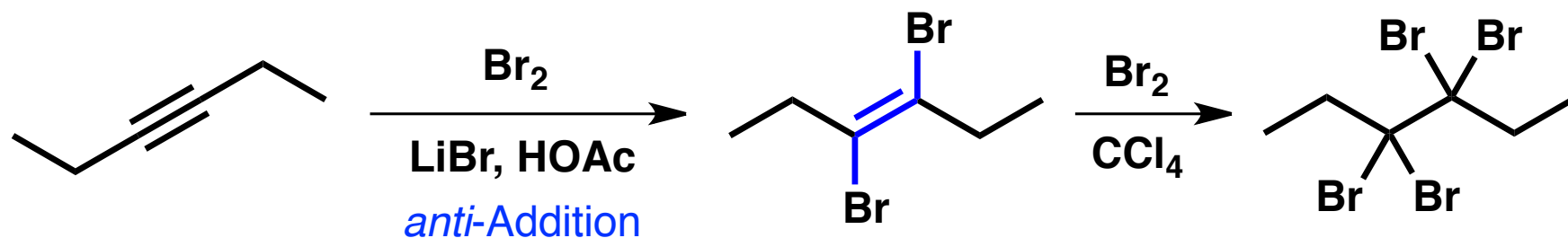
C. Thilgen, OC II, 4.4.17

Addition von Hydrogenhalogenid (HX):

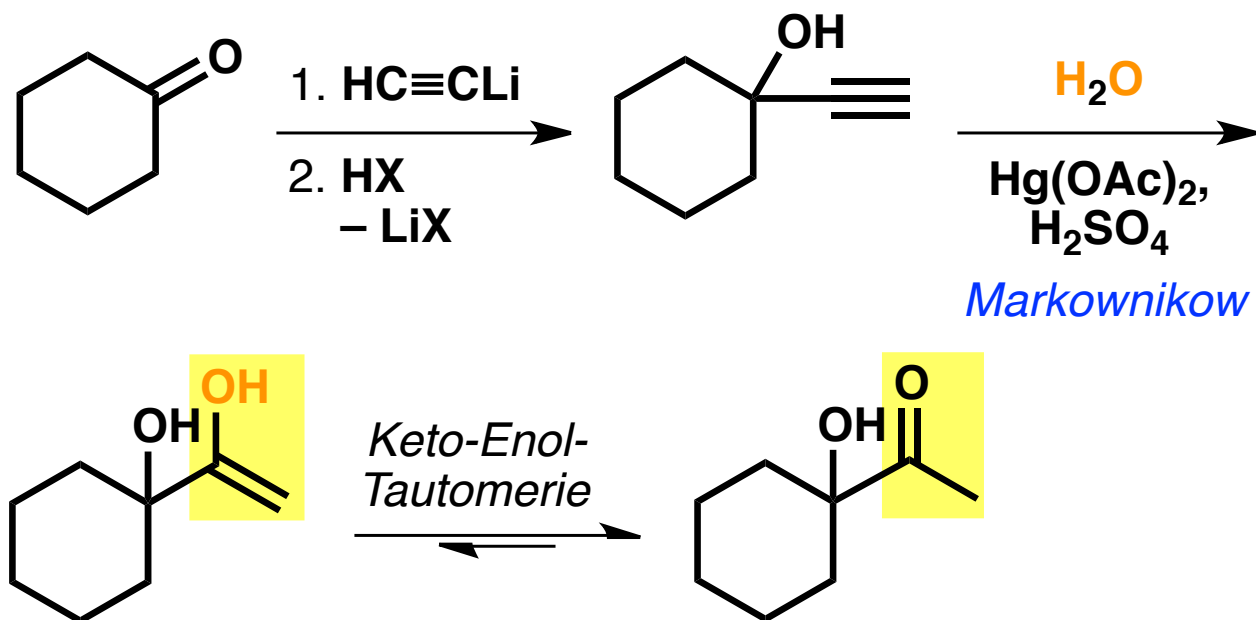


Reaktionen von Alkinen

Addition von Halogen (X_2):

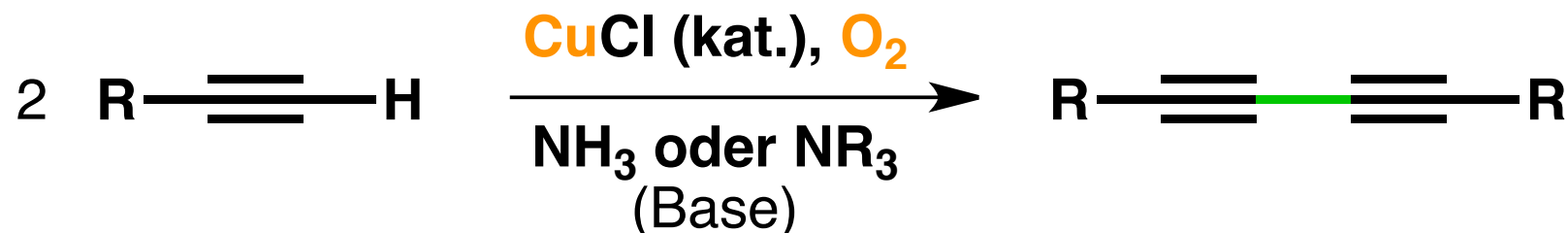


Addition von H_2O (durch Hg^{2+} katalysiert):



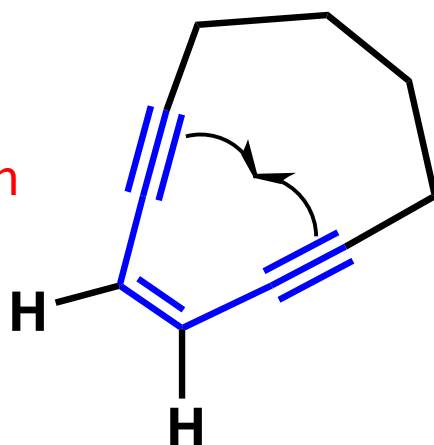
Reaktionen von Alkinen

Glaser-Kupplung (oxidative Kuppl. terminaler Alkine, Cu^+ -katalysiert):



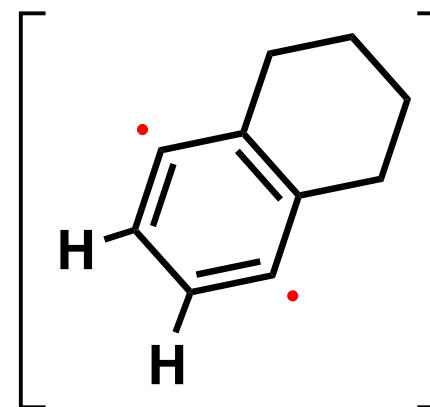
Bergman-Cyclisierung von Endiin-Einheiten:

Voraussetzung:
die Enden der
Dreifachbindungen
müssen einander
genügend nahe
kommen !



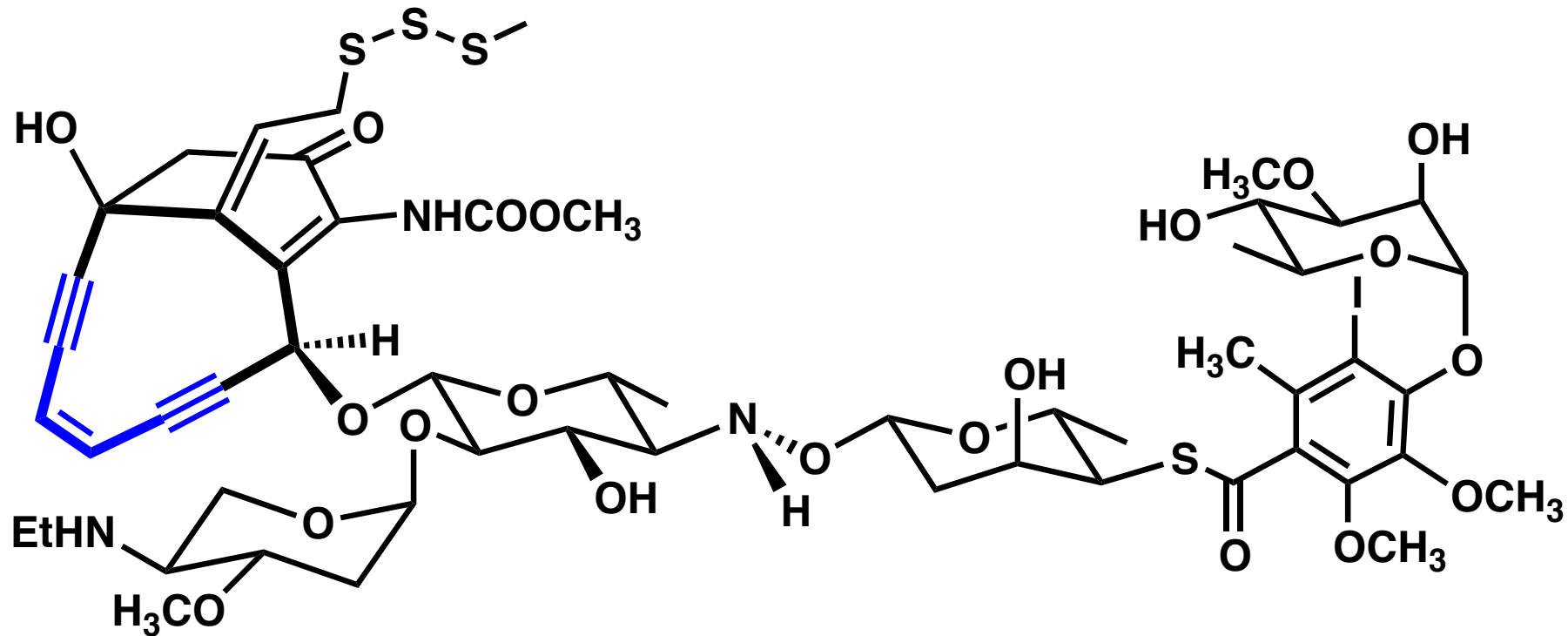
In einen Ring
eingebundene
Endiin-Einheit

Bergman-
Cyclisierung



1,4-Dehydrobenzol-
1,4-Diradikal
(reaktive Zwischenstufe!)¹³

Naturstoffe mit Acetylen-Einheiten



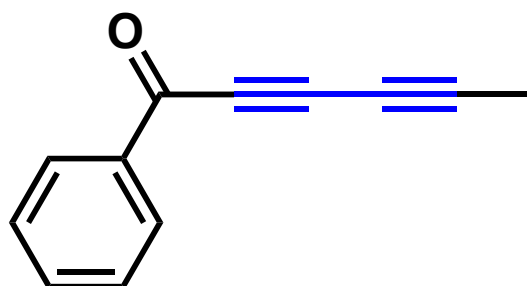
C. Thilgen, OC II, 4.4.17

***Calicheamicin* γ^1**

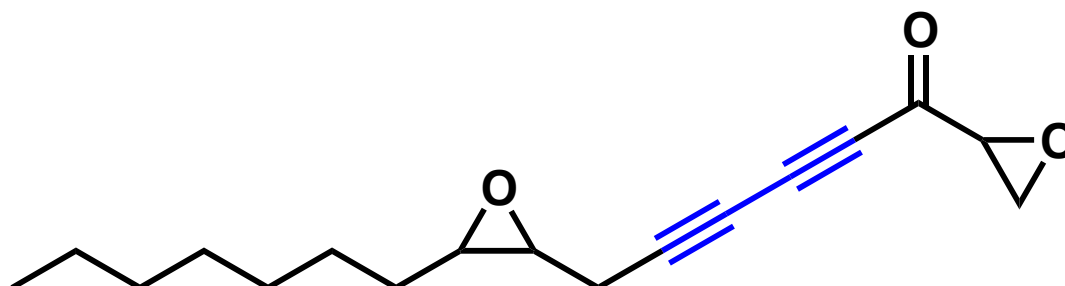
(starkes Cytostatikum, aus dem Bakterium *Micromonospora echinospora*)

Das Molekül **bindet an die kleine Furche der DNA** und führt **nach Auslösung einer Bergman-Cyclisierung selektiv zum Strangbruch**, indem das gebildete 1,4-Dehydrobenzol-Diradikal H \cdot -Atome vom Zucker-Phosphat-Rückgrat abstrahiert.

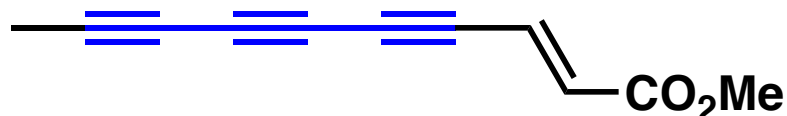
Naturstoffe mit Acetylen-Einheiten



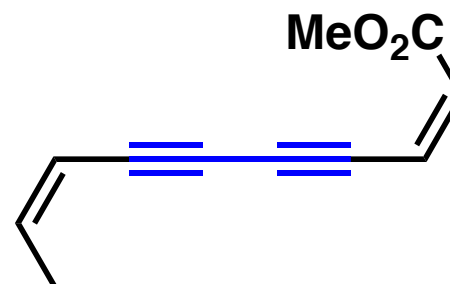
Capillin, aus **Chrysanthemenöl**.



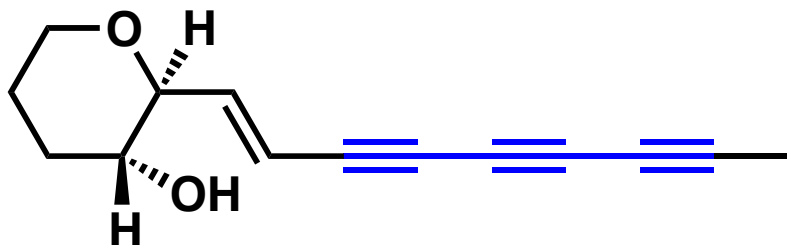
PQ-4, aus *Panax quinquefolium* (amerikan. **Ginseng**)
starke **cytostatische Wirkung** gegen Leukämiezellen



trans-Dehydromatricaria-Ester,
aus **Kamillenblüte**.



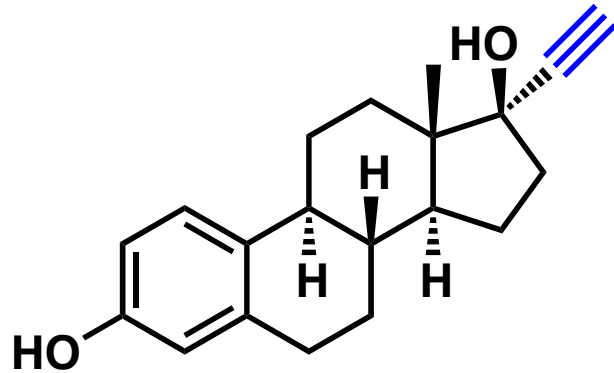
Matricaria-Ester, aus *Chrysoma pauciflosculosa*;
hemmt Keimung und Wurzelwachstum von
standortkonkurrierenden Gräsern.



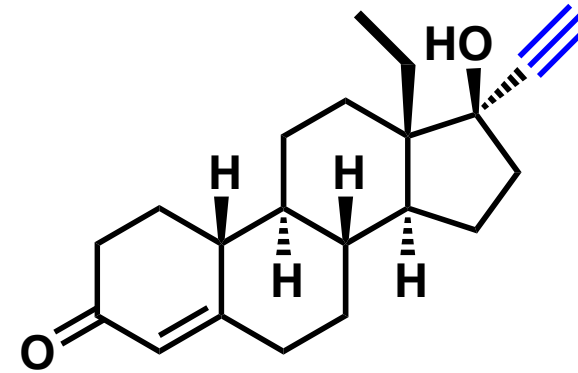
Ichthyothereol, **neurotoxischer** Pflanzeninhaltsstoff,
von Amazonas-Indianern als **Pfeilgift** verwendet.

C. Thilgen, OC II, 4.4.17

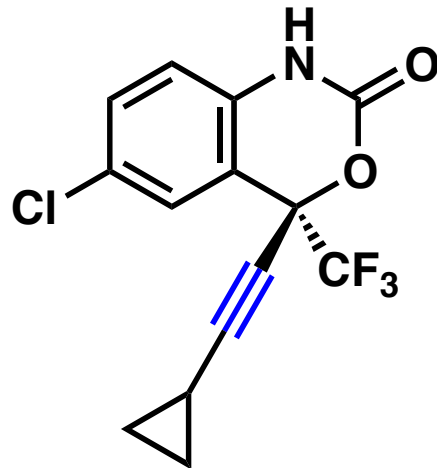
Wirkstoffe mit Acetylen-Einheiten



Ethinylestradiol
synthetisches Derivat des natürlichen Estradiols
mit verstärkter estrogener Wirkung;
zur **Empfängnisverhütung** eingesetzt.



Levonorgestrel
synthetisches Gestagen
(modifizierter Naturstoff) der 2. Generation;
eingesetzt zur **hormonellen Empfängnisverhütung**.



Efavirenz / Sustiva®
nicht-nukleosidischer Inhibitor der reversen Transkriptase; wird bei der antiretroviralen Kombinationstherapie zur **Behandlung von HIV-1-Infektionen** eingesetzt.