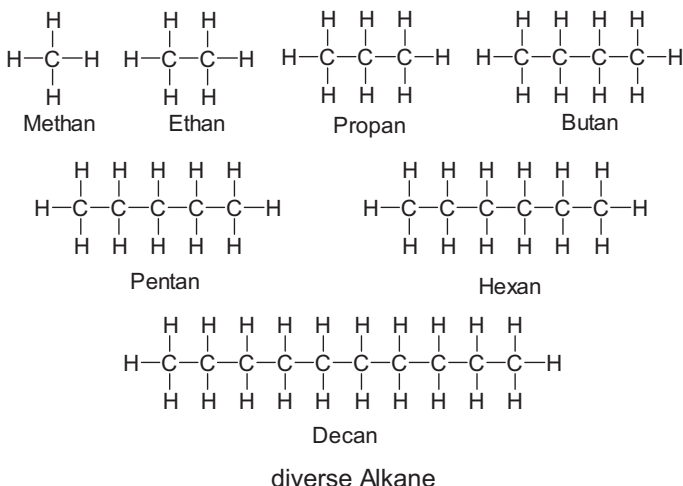


22 Nicht aromatische Kohlenwasserstoffe

22.1 Die Alkane

Alkane sind kettenförmig gebaute, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Methan ist das kleinste, Ethan das nächst größere Alkan. Es sind farblose Substanzen. Die größeren Moleküle haben einen benzinartigen Geruch.



Neben den n-Alkanen, die als Summenformel C_nH_{2n+2} , mit n = Anzahl der C-Atome haben, gibt es auch noch die verzweigten und cyclischen Alkane. Butan gibt es in zwei verschiedenen Strukturisomeren, Pentan mit n-Pentan, Isopentan und Neopentan hat drei Isomere. Für das Decan mit zehn C-Atomen zählt man bereits 75 Isomere.

Die Alkane sind unpolar und lösen sich kaum in Wasser, gut hingegen in organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Benzol oder Chloroform. Durch die van-der-Waals-Kräfte steigen die Siedepunkte und Schmelzpunkte mit der Größe. Als Beispiel für die akute Giftigkeit von Alkanen kann man Pentan ansehen. Es hat einen LD_{50} -Wert von 400 mg/kg bei Ratten, was einem pLD-Wert von 3,4 entspricht.

Tab. 22-1 Daten einiger Alkane

Stoff	Smp. (°C)	Sdp. (°C)	Dichte g/cm ³	MAK ml/m ³
Methan	-182,5	-161,7		
Ethan	-183,3	-88,6		
Propan	-187,7	-42,1		1000
Butan	-138,3	-0,5		1000
Pentan	-129,8	36,1	0,56	1000
Hexan	-95,3	68,7	0,66	50
Heptan	-90,6	98,4	0,68	500
Octan	-56,8	125,7	0,7	2400
Decan	-29,7	174	0,72	

Tab. 22-2 Fraktionen in Erdgas und Erdöl

Fraktion	Siedebereich
Erdgas C1-C4	unter 20 °C
Petrolether C5-C6	30 - 60 °C
Leichtbenzin C7	60 - 90 °C
Benzin C6-C12	85 - 200 °C
Kerosin C12-C15	200 - 300 °C
Heizöle C15-C18	300 - 400 °C
Paraffin C16-C24	über 400 °C

Sie sind alle leicht entzündlich und bilden mit Sauerstoff z.T. sogar explosive Mischungen.

Das Methan (CH₄) wurde bereits 1667 von T. Shirley entdeckt. In der Luft kommt es zu etwa 0,0001 % vor und spielt als Treibgas auch für die globale Erwärmung eine unrühmliche Rolle.

Ethan (C₂H₆) entsteht auch bei Crack-Prozessen in der Industrie und ist Ausgangssubstanz für die Herstellung von Polyethylen.

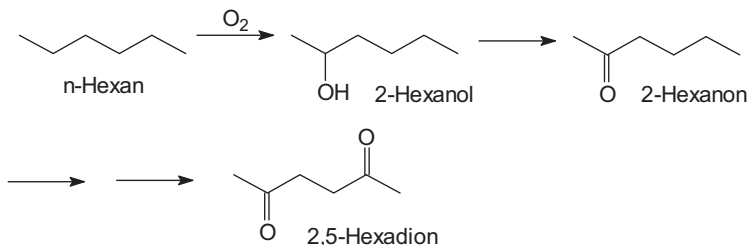
Propan (C₃H₈) kennt man auch als Flaschengas zum Heizen und Kochen. Butan (C₄H₁₀) wird ebenfalls als Campinggas oder in Gasfeuerzeugen verwendet. Da es leicht zugänglich ist, wird es auch als Schnüffelpgas von Jugendlichen missbraucht, was immer wieder zu Unfällen führt. Man schätzt, dass es zwei Todesfälle pro Jahr in Deutschland mit Kohlenwasserstoffen als Schnüffelpgas gibt.

Pentan (C_5H_{12}) ist eine farblose Flüssigkeit, die als Lösungsmittel für organische Stoffe verwendet wird.

Hexan (C_6H_{14}) kommt als Lösungsmittel in Lacken und Klebstoffen zum Einsatz.

In der homologen Reihe folgen Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan. Durch den aus dem Griechischen übernommenen Zahlenbegriff ist die Anzahl der C-Atome der Verbindung definiert. Als Einzelsubstanz spielen diese höheren Alkane, außer Octan als Antiklopffmittel im Benzin, keine große Rolle. Man gewinnt sie alle in der Erdölraffinerie.

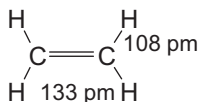
Methan und Ethan haben nur geringe Toxizität, Propan und Butan zeigen schwach narkotische Wirkung, die flüssigen Alkane werden leicht vom Körper aufgenommen und im Fettgewebe gespeichert. Das n-Hexan löst eine degenerative Nervenerkrankung aus (man beachte den niedrigen MAK-Wert von 50 ml/m^3). Es wird im Organismus zu 2-Hexanol umgewandelt und durch Dehydrogenasen zum Keton weiter oxidiert. Das 2,5-Hexandion wirkt dann neurotoxisch.



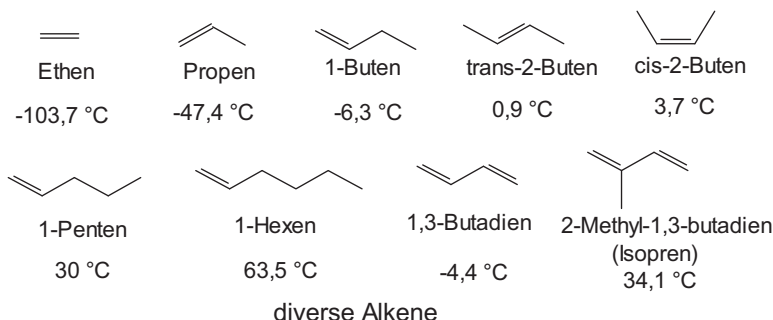
Hexan kommt im Leichtbenzin vor, dessen tödliche Dosis bei 5 - 10 ml/kg liegt.

22.2 Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit einer $C=C$ -Doppelbindung. Das einfachste Alken ist das Ethen (Ethylen, C_2H_4).



Die charakteristische Doppelbindung C=C ist stärker und chemisch reaktiver als die Einfachbindung C-C.



Die Alkene unterscheiden sich in ihren physikalischen und toxikologischen Eigenschaften kaum von den Alkanen. Ethen und Propen wirken narkotisch. Ethen riecht leicht süßlich und bildet mit Luft explosive Gemische, die bei 425 °C zünden. In der Industrie ist Ethen einer der wichtigsten organischen Rohstoffe und wird zur Herstellung von Polyethylen, Styrol, Acetaldehyd und Industrieethanol benutzt. Es wird durch Crackreaktionen hergestellt.

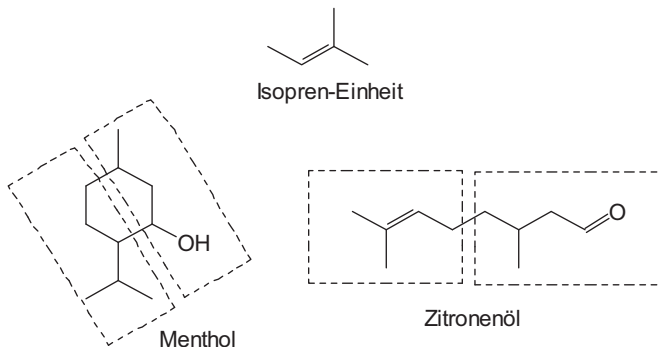
Durch Einatmen von 80 bis 90 % Ethen und 10 bis 20 % Sauerstoff wird innerhalb weniger Minuten eine Narkose beim Menschen erzeugt. Nach der Narkose sind negative Auswirkungen auf Kreislauf oder Muskulatur sehr selten. Wegen der Explosionsgefahr wird dieses Gas inzwischen nicht mehr verwendet.

1,3-Butadien ist das einfachste konjugierte Diolefin. Es bildet explosive Gemische, wirkt narkotisierend und entsteht beim Cracken von Leichtbenzin. Es wird zur Synthese von Kautschuk verwendet. Im II. Weltkrieg

hatte es große Bedeutung als Polymer BUNA (BUtadienNatrium).

Das 1,3-Butadien ist krebserregend.

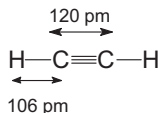
Das Isopren, eines von sieben Isomeren des Pentadiens, ist formal die Grundstruktur vieler Naturstoffe wie Terpene und Steroide. Beim Cracken von Leichtbenzin entstehen ca. 2 bis 5 % Isopren. Industriell wird es vor allem zur Synthese von Kunstkautschuk genutzt.



In der Biosynthese wird allerdings mit Dimethylallylpyrophosphat gestartet. Isopren hat nur geringe akute Giftigkeit. Der LD_{50} -Wert bei Ratten liegt bei 2 g/kg. Der Hautkontakt mit Isopren erzeugt Rötung, Inhalation führt zu Husten, Übelkeit und Brennen. Im Tierversuch zeigt sich Isopren als krebserregend.

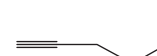
22.3 Alkine

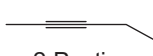
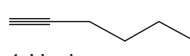
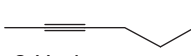
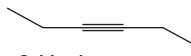
Alkine sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer C-C-Dreifachbindung. Das einfachste Alkin ist das Ethin (Acetylen).



Alkine unterscheiden sich in den physikalischen und toxikologischen Eigenschaften nur wenig von Alkanen und Alkenen.

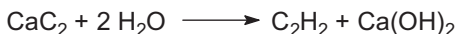
Struktur und Siedepunkte einiger Alkine

				
Ethin	Propin	1-Butin	2-Butin	1-Pentin
-84 °C	-23,2 °C	8,1 °C	27 °C	39,3 °C

			
2-Pentin	1-Hexin	2-Hexin	3-Hexin
55,5 °C	71 °C	84 °C	81 °C

Im Erdgas kommen die Alkine kaum vor, sie sind Nebenprodukte großtechnischer Synthesen. Die Alkine zeigen in höherer Konzentration narkotisierende Wirkung.

Das Ethin (Acetylen) ist ein farbloses, leicht süßlich riechendes Gas. Es hat eine Dichte von 1,26 g/l. Technisches Ethin riecht knoblauchartig und enthält giftige Verunreinigungen von Phosphin (PH_3) und Arsin (AsH_3), die bei der Herstellung des Calciumcarbids anfallen. Ethin wird dann aus Wasser und Calciumcarbid hergestellt.



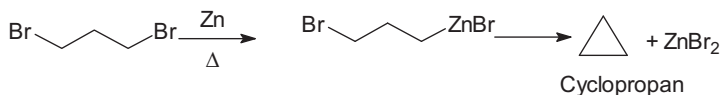
Mit Luft bildet es explosive Gemische. Die Zündtemperatur liegt bei 305 °C. Es verbrennt mit hell leuchtender, rußender Flamme. Mit reinem Sauerstoff erreicht die Flammtemperatur 3200 °C.

Narcylen ist hochreines Acetylen und wurde in den 1950er Jahren als Gasnarkotikum eingesetzt, da es sehr gut verträglich war. Bei einer Konzentration von 60 % Narcylen bildeten sich hochbrisante Mischungen, die zu Explosionen in Operationssälen führten.

22.4 Cyclische Kohlenwasserstoffe

Der einfachste cyclische Kohlenwasserstoff ist das Cyclopropan. Die C-Atome stehen in einem Winkel von 60° zueinander. Trotz der hohen Ringspannung kann sich dieser Ring relativ leicht bilden, weil die beiden funktionellen Gruppen, die notwendigerweise bei der Ringbildung miteinander reagieren müssen, dicht beieinander liegen. So kann Cyclo-

propan aus 1,3-Dibrompropan mit Zink über eine Organo-Zink-Verbindung hergestellt werden.



Cyclopropan wurde ab 1934 als Narkotikum genutzt. Vollnarkose wurde durch Gemische mit 12 bis 25 % Cyclopropan erreicht. Wirkungseintritt und Erwachen gingen langsamer vor sich als bei Ethen. Hohe Brennbarkeit und Explosibilität waren für das Cyclopropan der Todesstoß als Narkotikum in Deutschland.

Strukturen einiger Cycloalkane



Cyclopentan

Sdp.: 49 °C

LD₅₀: 11,4 g/kg (Ratte, oral)

pLD: 1,9



Cyclohexan

Sdp.: 81 °C

LD₅₀: 12,7 g/kg (Ratte, oral)

pLD: 1,9



Cyclopentadien

Sdp.: 40 °C

Cyclopentan bildet explosive Gemische und kann in höheren Konzentrationen narkotisch wirken.

Cyclohexan ist leicht entzündlich und wassergefährdend. Inhalation und Verschlucken führen zu Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwindel, Augen- und Hautrötung. Langzeitaufnahme von Cyclohexan kann zu Dermatitis führen.

Das intensiv riechende Cyclopentadien ist leicht flüchtig. Bei längerer Lagerung liegt es als Dimer vor. Mit Luft können sich explosive Peroxide bilden. Auf Augen, Atemwege und Haut wirkt Cyclopentadien reizend. Höhere Konzentrationen wirken narkotisierend.