

2.2.2. Alkene / Additions-, Eliminierungsreaktionen

Zur Nomenklatur

Allgemeine Formel für ein offenkettiges Alken: C_nH_{2n} (wie ein Cycloalkan).

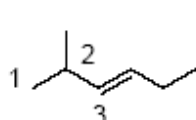
IUPAC-Nomenklatur: Endung **-en**.

Regel 1: längste Kette, die die Doppelbindung enthält

Regel 2: Position der Doppelbindung mit möglichst kleiner Nummer

Regel 3: Substituenten als Vorsilben und mit Positionsangaben

Bsp.:

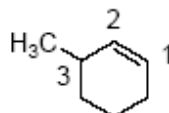


2-Methyl-3-hexen

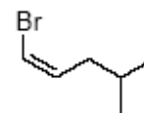
(nicht: 5-Methyl-3-hexen)



2-Buten



3-Methylcyclohexen

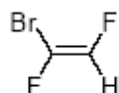


1-Brom-4-methyl-1-penten

Regel 4: Diastereomere Alkene werden mit der *cis/trans* oder der *E/Z*-Nomenklatur unterschieden (E = entgegen, Z = zusammen).

Bsp.:

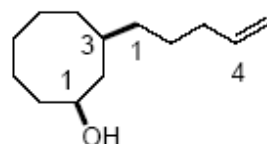
höher an diesem C höher an diesem C



(Z)-1-Brom-1,2-difluorethen

Regel 5: Substituenten mit einer Doppelbindung werden als Alkenylreste bezeichnet.

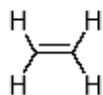
Bsp.:



OH hat höhere Priorität als C=C!

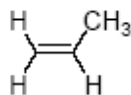
cis-3-(4-Pentenyl)cyclooctanol

Trivialnamen



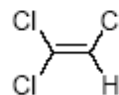
Ethylen

(induziert Fruchtreifung
in Pflanzen)



Propylen

(Ausgangsmaterial für Polymere)



Trichlorethylen

(Reinigungsmittel)

Struktur und Bindung in Ethen

- Ethen ist planar
- 2 trigonale C-Atome
- Bindungswinkel annähernd 120 °
- C ist sp_2 -hybridisiert
- Einfachbindung durch Überlapp zweier sp_2 -Hybride
- π -Bindung durch Überlapp zweier p-Orbitale
- Elektronen der π -Bindung sind über beide C-Atome delokalisiert und befinden ober- und unterhalb der Molekülebene.

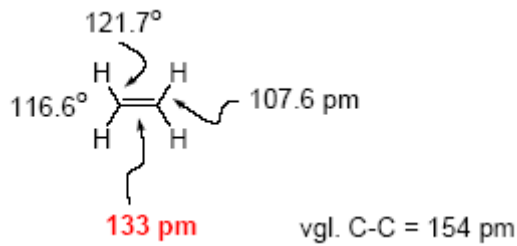


Abb.: Überlapp zwischen den p-Orbitalen zur π -Bindung. Es bilden sich bindende und antibindende Kombinationen

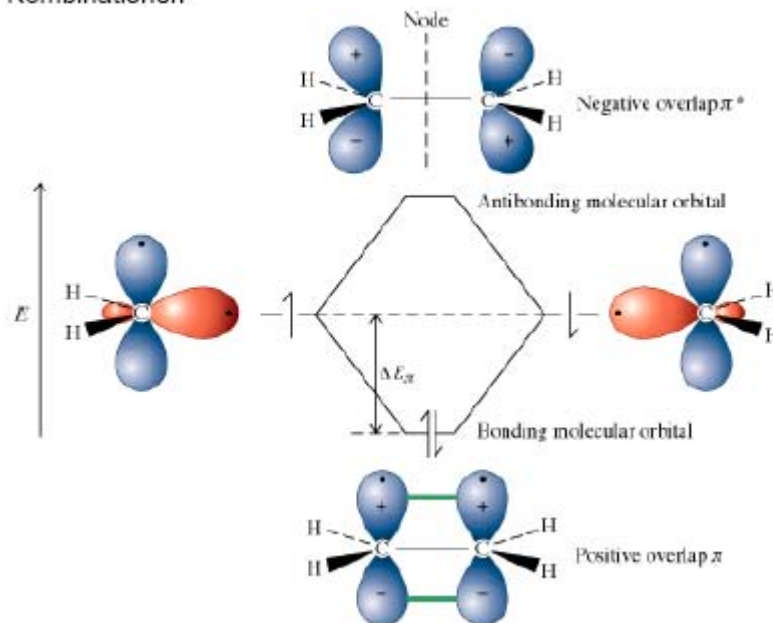
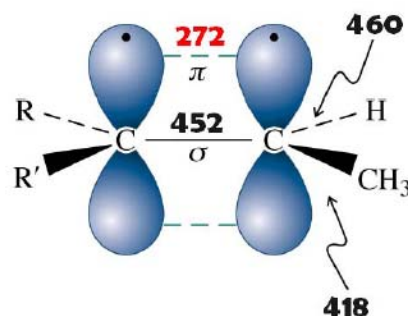
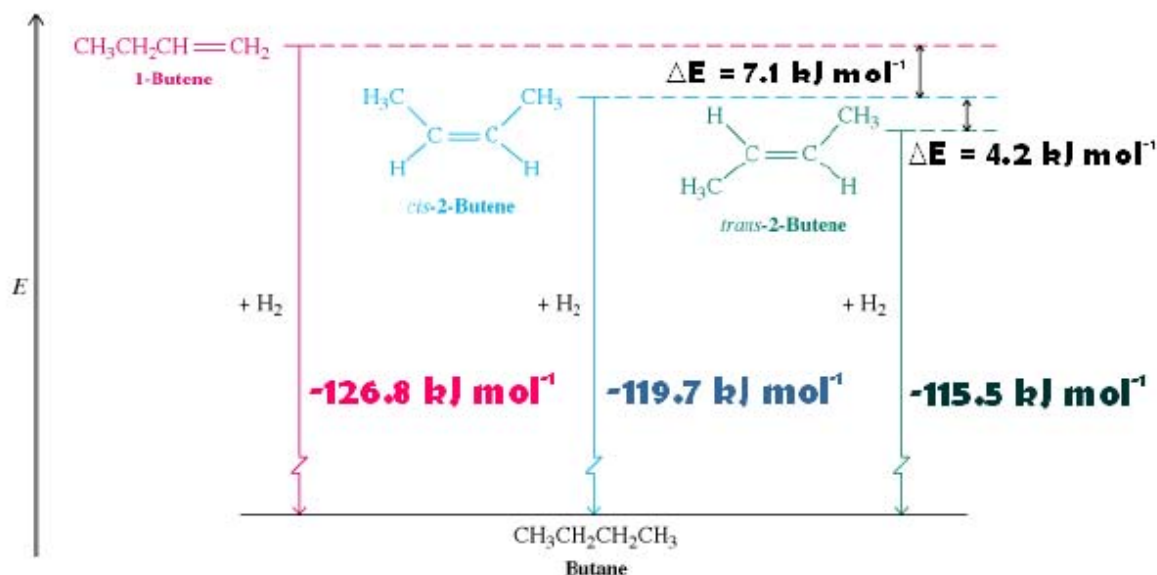


Abb.: Ungefähre Bindungsstärken in Alkenen [kJ mol^{-1}]. Wie man sieht, ist die π -Bindung relativ schwach



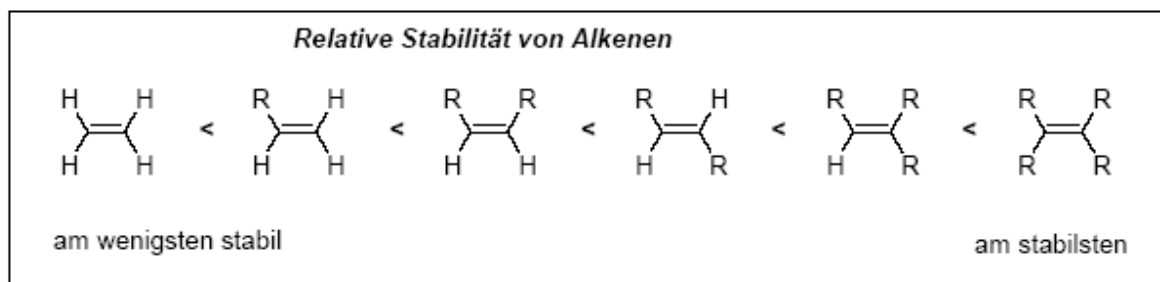
Relative Stabilität von Doppelbindungen: Enthalpie der Hydrierung

Abb.: Relative Energieinhalte von Buten-Isomeren. Am meisten Wärme wird bei der Hydrierung der terminalen Doppelbindung frei. *trans*-Buten ist somit thermodynamisch am stabilsten, 1-Buten am instabilsten.



Das Ergebnis lässt sich verallgemeinern:

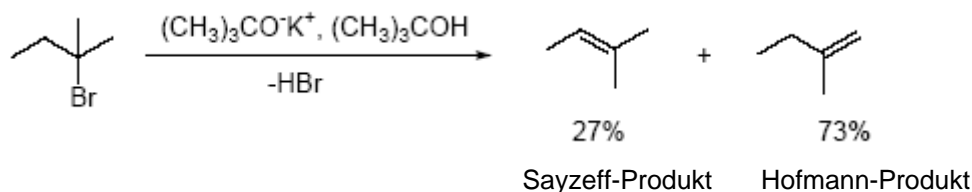
Die relative **Stabilität von Alkenen** nimmt mit zunehmender **Substitution** zu. *Trans*-Isomere sind in der Regel stabiler als die entsprechenden *cis*-Isomeren. Substituenten stabilisieren die π -Bindung durch *Hyperkonjugation* (vg. Stabilisierung von Radikalen). In *cis*-Alkenen treten ungünstige sterische Wechselwirkungen auf.



Darstellung von Alkenen

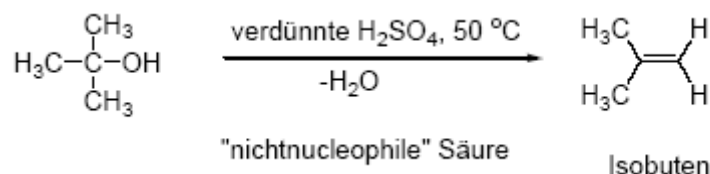
E2-Eliminierungen

Bsp.: Verwendung einer sterisch gehinderten Base (Kalium *tert*-Butanolat)



Dehydratisierung von Alkoholen in Gegenwart von Säuren

Bsp.:



Relative Reaktivität von Alkoholen (ROH) in Dehydratisierungsreaktionen

R = primär < sekundär < tertiär

Hinweis: Man kennt viele Darstellungsmöglichkeiten für Alkene, die im Zuge der Synthese die C=C-Doppelbindung komplett aufbauen. Hierbei ist dem Eliminierungsschritt eine C-C-Verknüpfung vorgeschaltet.

Wichtige Reaktionen von Alkenen

Die C=C-Doppelbindung ist vergleichsweise schwach. Die häufigsten Reaktionen beinhalten eine Addition an die Doppelbindung. Die thermodynamische Situation des Additionsprozesses hängt von der Stärke der π -Bindung, der Dissoziationsenergie $\Delta H^\circ_{\text{A-B}}$ und der Stärke der neuen Bindungen C-A und C-B ab. Da eine relativ schwache π -Bindung und eine σ -Bindung gebrochen, aber 2 σ -Bindungen erhalten werden, ist die Addition in der Regel thermodynamisch begünstigt.

$$\Delta H^\circ = (\Delta H^\circ_{\pi\text{-Bindung}} + \Delta H^\circ_{\text{A-B}}) - (\Delta H^\circ_{\text{C-A}} + \Delta H^\circ_{\text{C-B}})$$

gebrochene Bindungen
gebildete Bindungen

Tabelle: Ungefähre ΔH° -Werte für Additionsreaktionen an Ethen (Werte in kJ mol^{-1})

$\Delta H^\circ_{\pi\text{-Bindung}}$	$\Delta H^\circ_{\text{A-B}}$	$\Delta H^\circ_{\text{A-C}} / \Delta H^\circ_{\text{B-C}}$	ungefähre ΔH° -Werte
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	H-H 435	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 410 / 410	-113
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	Br-Br 192	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 285 / 285	-106
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	H-Cl 431	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 410 / 335	-42
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 272	H-OH 498	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 410 / 385	-25

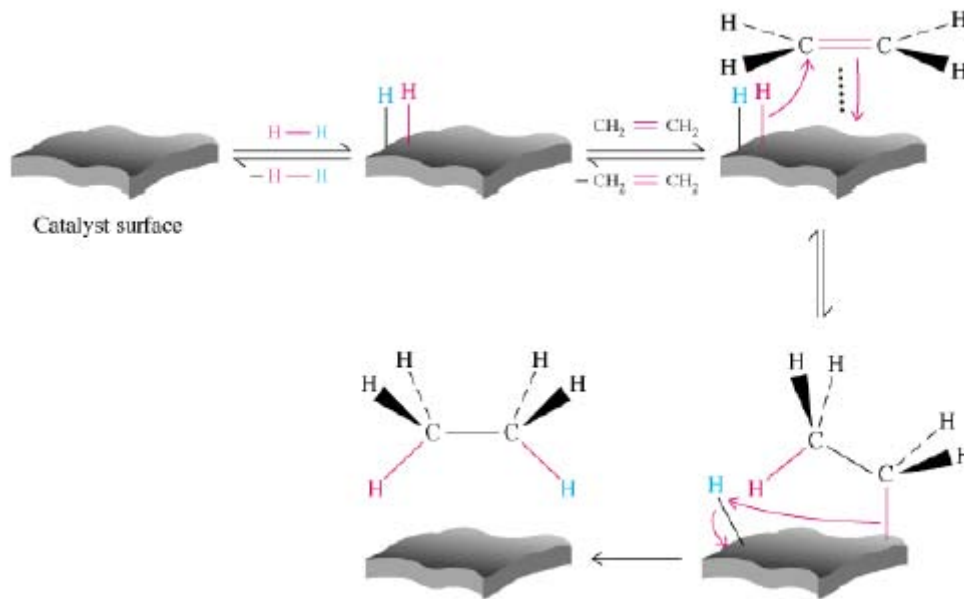
Katalytische Hydrierung

Die katalytische Hydrierung läuft auf der Oberfläche eines heterogenen Katalysators ab. Ohne Katalysator passiert nichts! Oft läuft die Hydrierung bei Normaldruck und Raumtemperatur ab.

Wichtige Hydrierkatalysatoren: Palladium auf Aktivkohle, Platin (wird als PtO₂ eingesetzt), Nickel (fein verteilt im Raney-Nickel).

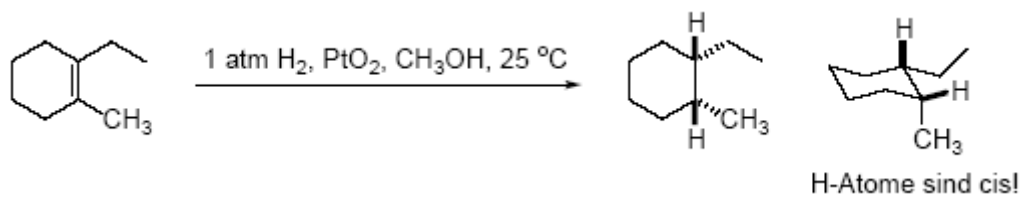
Lösungsmittel: Methanol, Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat

Die Hauptfunktion des Katalysators besteht in der Aktivierung des Wasserstoffs, wobei an die Metalloberfläche gebundene Wasserstoffatome entstehen.



Die Hydrierung ist **stereospezifisch**. Das heißt, die beiden H-Atome addieren sich an die gleiche Seite der Doppelbindung.

Bsp.: 1-Ethyl-2-methylcyclohexen gibt ausschließlich die *cis*-Verbindung (Racemat)



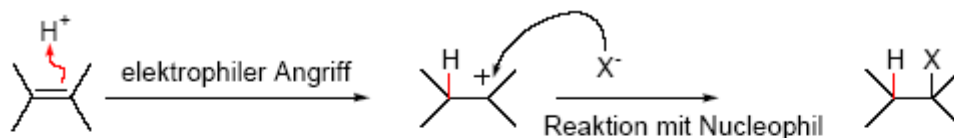
Nucleophiler Charakter der π -Bindung; Elektrophile Addition von H-X

Die Elektronenwolke ober- und unterhalb der Molekülebene ist polarisierbar und lässt sich mit elektrophilen Teilchen angreifen, ähnlich wie ein Lone-Pair in einer Lewis-Base. Halogene, H-X und andere Reagenzien können π -Bindungen angreifen. Diese Art von Additionen werden als

Elektrophile Addition bezeichnet.

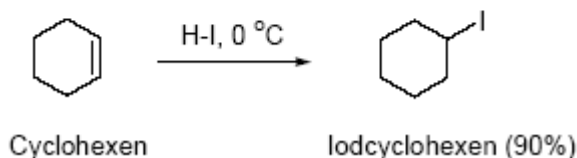
Angriff eines Protons

Das Proton einer starken Säure addiert sich an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Carbokations. Der Übergangszustand entspricht dem Deprotonierungsschritt der E1-Eliminierung. Das Carbokation kann mit einem nucleophilen Teilchen abgefangen werden.



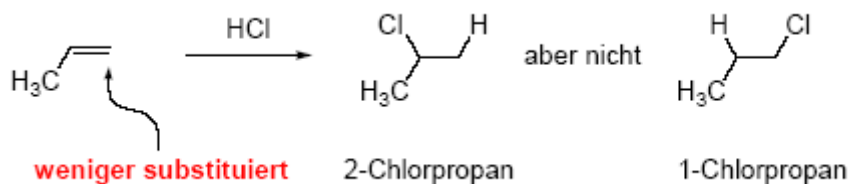
Geht besonders gut, wenn die Bildung sekundärer und tertiärer Kationen möglich ist.

Bsp.:



Regiochemie der Addition

Bei unsymmetrischen Alkenen erfolgt die Addition von H-X dergestalt, dass die stabileren Carbokationen durchlaufen werden (Markovnikoff-Regel)



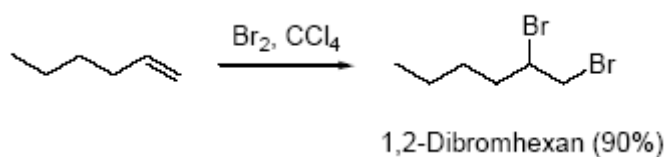
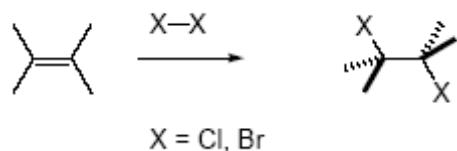
Markovnikoff-Regel: „wer hat, dem wird gegeben“

Protonierung erfolgt an dem sp²-C, das die meisten H-Atome trägt

Elektrophile Addition von Halogenen an Alkene

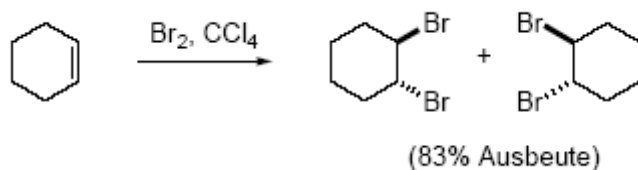
Zwar besitzen Halogene scheinbar kein elektrophiles Atom, doch können sie trotzdem Doppelbindungen im Sinne eines elektrophilen Angriffs angreifen. Fluor addiert explosionsartig, während Iod nicht addiert (Reaktion ist thermoneutral, $\Delta H_0 = 0$).

Die Bromierung ist besonders leicht zu verfolgen, da die rot-braune Farbe von Brom bei Kontakt mit Alkenen unmittelbar verschwindet (wichtigster Test auf die Anwesenheit von Doppelbindungen).



Die Bromierung von Alkenen verläuft über eine Anti-Addition

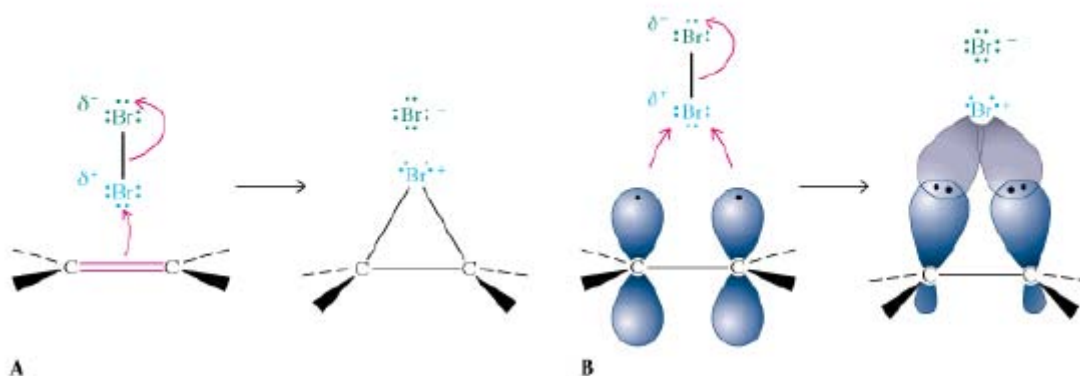
Umsetzung von Cyclohexen mit Brom ergibt ausschließlich *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (als Racemat).



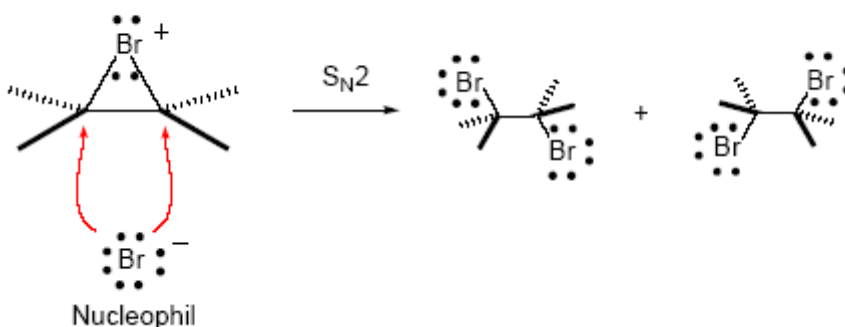
Cyclische Bromonium-Ionen erklären die anti-Selektivität

Die Br-Br-Bindung ist leicht polarisierbar. Das heißt, die nucleophile π -Bindung kann ein Ende des Brom-Moleküls angreifen, wobei das zweite Brom als Bromid (Br^-) verdrängt wird. Zunächst würde man ein Carbokation erwarten, doch wäre dies nicht mit dem *anti*-Produkt vereinbar. Ein Br^+ überbrückt in Form eines **Bromonium-Ions** die beiden C-Atome der ursprünglichen Doppelbindung. Diese cyclische Struktur ist relativ starr und sie kann vom Bromid nur von der anderen Seite angegriffen werden (ähnlich wie die nucleophile Öffnung eines Oxacyclopropan).

Abb.: Bildung eines cyclischen Bromoniumions



Nucleophile Öffnung eines cyclischen Bromonium-Ions

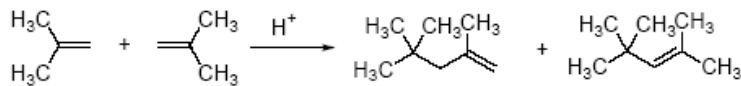


Polymerisation von Alkenen

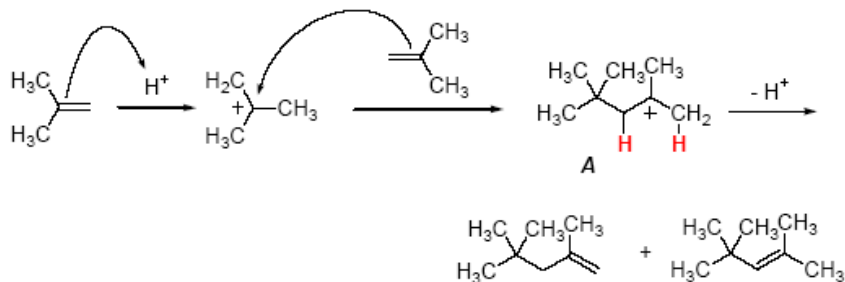
Alkene können miteinander reagieren, allerdings nur in Gegenwart einer Säure, Base, eines Radikals oder eines Übergangsmetallkatalysators. Die Monomere können zu Dimeren, Trimeren, Oligomeren (oligo, griechisch, wenige, klein), oder Polymeren reagieren. Letztere sind von großer industrieller Bedeutung.

Carbokationen können π -Bindungen angreifen

Behandlung von 2-Methylpropen mit heißer Schwefelsäure ergibt die beiden Dimere 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten. Zunächst bildet sich ein Carbokation, welches mit einem anderen Alken reagieren kann. Abschließend kommt es zur Deprotonierung.

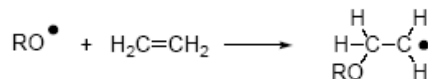
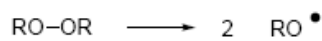


Mechanismus



Radikalische Polymerisation

Initiierung



Kettenfortpflanzung

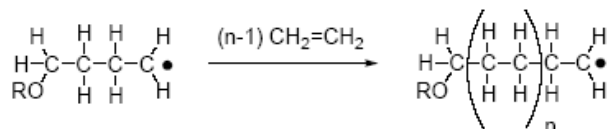
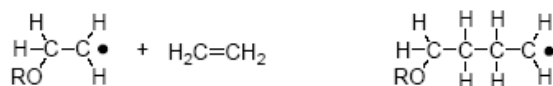
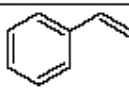



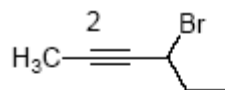
Tabelle: Häufige Polymere aus Alkenen

Monomer	Struktur	Polymer	Struktur	Verwendung
Ethen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyethylen	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{---}$	Plastikbeutel, Behälter
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Poly(vinylchlorid) (PVC)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ Cl	Rohre, Vinylfasern
Tetrafluorethen	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflon	$\text{---}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{---}$	Teflonpfannen
Ethenylbenzol (Styrol)		Polystyrol	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ 	Schaumpackungsmaterial
Propennitril	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array}$	Orlon	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ CN	Kleidung, Synthetische Fasern
Methyl 2-methylpropenoat (Methyl methacrylat)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	Plexiglas	$\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_n\text{---}$ CH ₃ CO ₂ Me	stoßfeste Verkleidungen (anionische Polymerisation)
2-Methylpropen (Isobutylen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Elastol	$\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_n\text{---}$ CH ₃ CH ₃	Aufsaugen von Överschmutzungen (kationische Polymerisation)

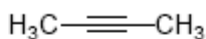
2.2.3. Alkine

Nomenklatur

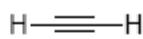
Allgemeine Formel: C_nH_{2n-2} , wie für Cycloalkene



4-Brom-2-hexin

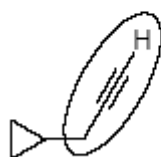


Butin



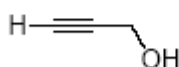
Ethin (Acetylen)

Substituenten mit Dreifachbindungen sind Alkynyl-Reste (z.B. ethinyl).



Propinyl-Rest

2-Propinylcyclopropan



2-Propin-1-ol (Propargylalkohol)

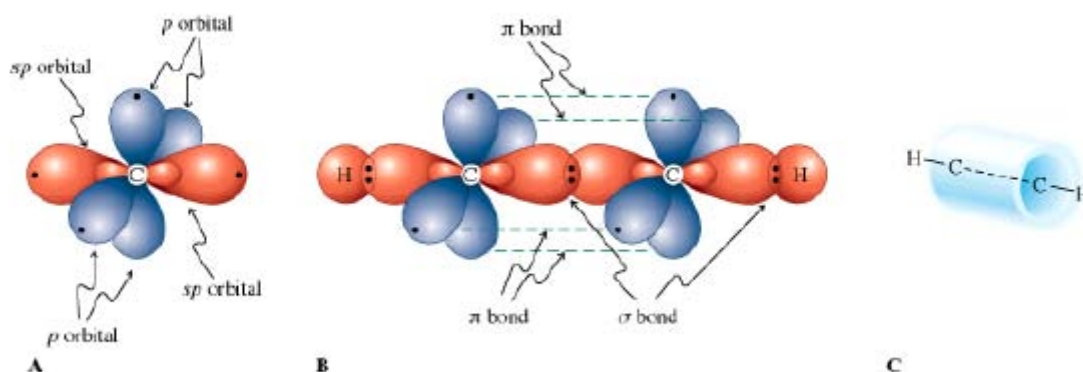
Eigenschaften und Bindung in Alkinen

Siedepunkte sind ähnlich denen von Alkenen und Alkanen gleicher Kettenlänge. Ethin ist insofern ungewöhnlich als es bei Normaldruck keinen Siedepunkt aufweist. Es sublimiert bei -84 °C (fest zu gasförmig).

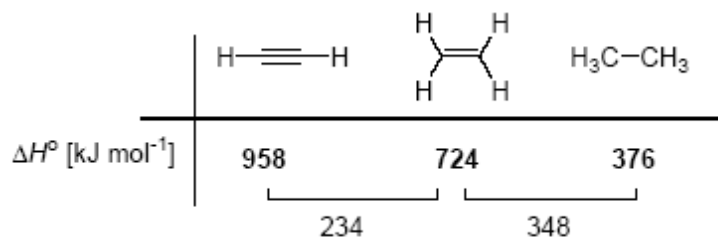
Alkin	Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$]
Propin	-23.2
1-Butin	8.1
2-Butin	27.0

Ethin ist linear und hat eine kurze C-C-Bindung

Abb.: Molekülorbitaldarstellung der Dreifachbindung



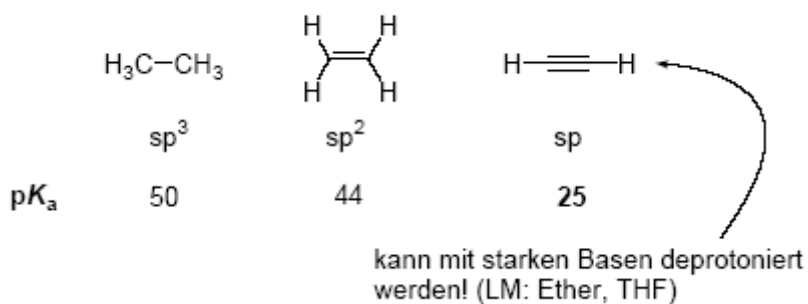
Wie bei Alkenen sind jedoch die Alkin- π -Bindungen schwächer als die σ -Komponente. Die C-H Bindungsstärke (homolytische Spaltung) ist ebenfalls substantiell: C-H (Ethin) = 548 kJ mol^{-1} [vgl. C-H (CH_4) = 439 kJ mol^{-1} (**Grund**: höherer s-Anteil als bei sp^3)]. Eine weitere Konsequenz der sp -Hybridisierung ist die kurze C-H-Bindung (106.1 pm).



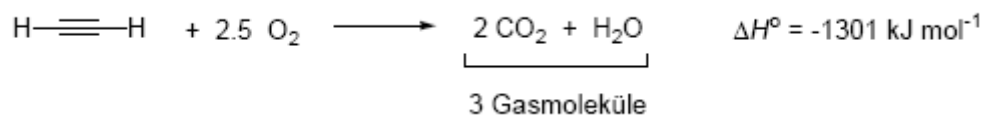
Alkine sind normalerweise linear (Bindungswinkel = 180 °). Die C-C-Bindungslänge beträgt 120 pm.

Terminale Alkine sind relativ acide

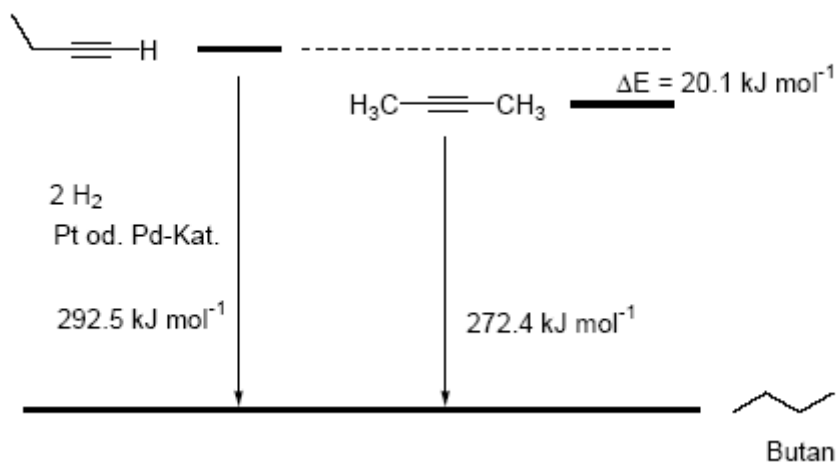
Relative Aciditäten von Alkanen, Alkenen und Alkinen



Alkine besitzen hohen Energiegehalt

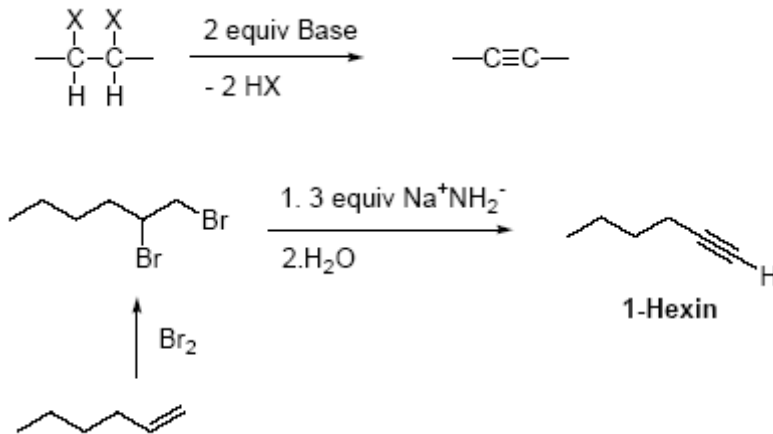


Interne Alkine sind stabiler (Messung der Hydrierwärmen von Butin-Isomer)

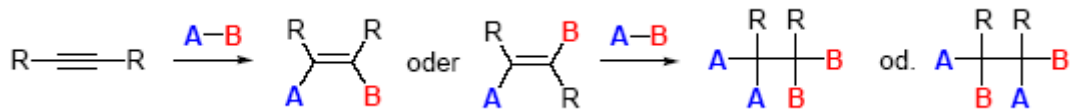


Darstellung von Alkinen durch doppelte Eliminierung

Alkene können beispielsweise durch E2-Eliminierung aus Halogenalkanen dargestellt werden. Die Übertragung dieses Prinzips auf die Bildung von 2 π -Bindungen führt zu Dihalogenalkanen als Ausgangsstoffe. Das heißt, **doppelte Eliminierung** von H-X sollte eine Dreifachbindung generieren.

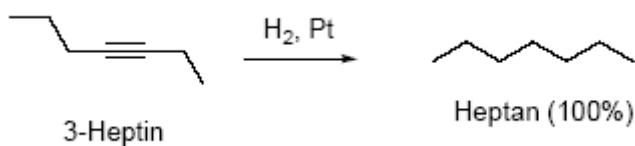


Reduktion von Alkinen: Relative Reaktivität der zwei π -Bindungen

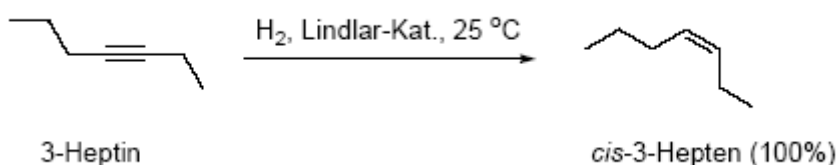


Cis-Alkene aus Alkinen durch katalytische Hydrierung

Unter Bedingungen, unter denen Alkene hydriert werden, erhält man aus Alkinen ebenfalls Alkane. Typischerweise werden Platin oder Palladium auf Kohle als Katalysatoren verwendet. Im Prinzip können daher ausgehend von Ethin durch doppelte Alkylierung und Hydrierung beliebige Alkane synthetisiert werden.

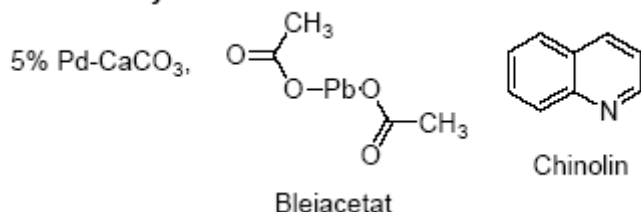


Die Hydrierung ist ein stufenweiser Prozess, der über das Alken läuft. Mit gebremsten Katalysatoren, wie zum Beispiel dem **Lindlar-Katalysator** wird, sofern man die Hydrierung rechtzeitig stoppt, nur die erste π -Bindung hydriert. Man erhält so stereospezifisch die *cis*-Alkene (Addition von H_2 ist ein *syn*-Prozess).



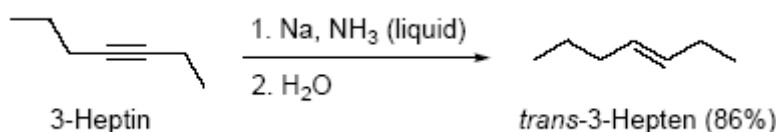
Lindlar: Palladium, welches auf Calciumcarbonat gefällt wird und danach mit Chinolin und Bleiacetat behandelt wird. Die Oberfläche des Metalls wird dadurch weniger aktiv.

Lindlar-Katalysator:



Trans-Alkene aus Alkinen durch Ein-Elektronenreduktion

Verwendet man Natrium in flüssigem Ammoniak zur Reduktion von Alkinen erhält man *trans*-Alkene.

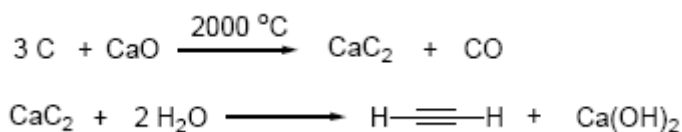


Mechanismus: Im ersten Schritt nimmt das π -System ein Elektron unter Bildung eines **Radikalanions** auf. Das Anion wird vom Ammoniak protoniert, wodurch ein **Alkenylradikal** entsteht. Mit einem weiteren Elektron (aus dem Natrium) bildet sich ein **Alkenylanion**. Protonierung gibt das Produkt- Alken. Die *trans*-Stereochemie wird in den ersten beiden Schritten fixiert, da die Reduktion zum sterisch weniger gehinderten *trans*-**Alkenylradikal** führt. Unter den Reaktionsbedingungen (-33 °C), ist der zweite Elektronentransferschritt schneller als die Isomerisierung des Radikals.

Ethin als Industrielles Ausgangsmaterial

Früher: Ethin war wichtiger Ausgangsstoff. Heute: Ethen, Propen, Butadien etc. aus Erdöl. Alternative zum Öl: Kohle.

Ethin kann direkt aus Kohle erhalten werden! Zunächst wird Calciumcarbid dargestellt, welches mit Wasser zu Ethin hydrolysiert wird.



Die Chemie von Ethin wurde vor allem von der BASF zwischen 1930 und 1940 entwickelt. Unter Druck wurde das Ethin mit CO, Carbonylverbindungen, Alkoholen und Säuren umgesetzt, wodurch nützliche Ausgangsstoffe erhalten werden konnten.

Bsp.: Nickel-katalysierte Addition von Kohlenmonoxid und Wasser gibt Acrylsäure. Eine ähnliche Reaktion ist mit Alkoholen möglich, wobei die entsprechenden Ester gebildet werden. Diese lassen sich zu Polyacrylaten polymerisieren (Ersatz für Gummi).

