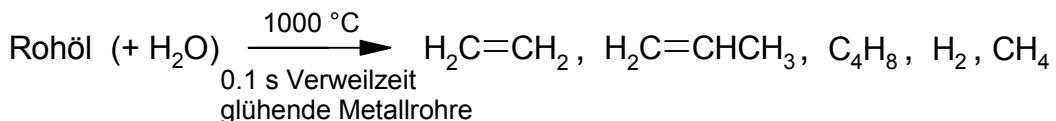


Vorlesung 18. Alkene

Die Herstellung von Alkenen aus Chloralkanen bzw. aus anderen Estern oder Alkoholen durch E2- oder E1-Eliminierungen wurde bereits besprochen.

Technische Herstellung von Ethylen (= Ethen) und Propylen (= Propen) durch Steam-cracken

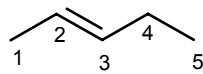
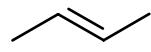
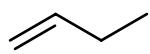


Hohe Temperatur, um kleine Alkene bevorzugt zu erhalten (bei 400 °C erfolgt bevorzugt Spaltung in Kettenmitte). Die bei hoher Temperatur mögliche kurze Verweilzeit verhindert die Koks-Ablagerung. Wasserdampf dient der Erniedrigung des Kohlenwasserstoff-Partialdrucks, wodurch Polymerisationsreaktionen und Koksbildung zurückgedrängt werden.

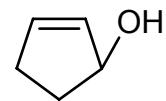
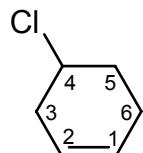
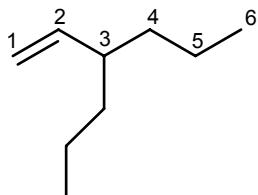
Ethylen ist ein Pflanzenhormon, das die Reifung von Früchten auslöst (enzymatisch aus 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure gebildet).

Systematische Nomenklatur der Alkene (Vollhardt, 3. Aufl., S. 450-452, 4. Aufl. S. 509-512; Hart, S. 85-87; Buddrus, S. 135-138)

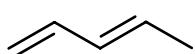
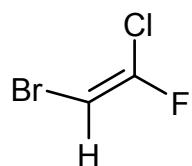
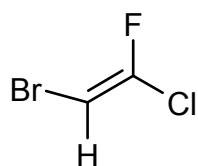
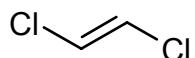
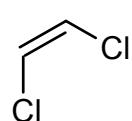
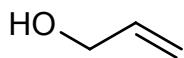
- 1) Suchen Sie die längste Kette, die beide an der Doppelbindung beteiligte Kohlenstoffatome enthält. Die Endung **-en** zeigt das Vorliegen einer Doppelbindung an.
- 2) Nummerieren Sie von dem Kettenende ausgehend, das der Doppelbindung näher ist.
- 3) Alkene mit symmetrischem Stammsystem werden so nummeriert, dass der erste Substituent eine möglichst niedrige Nummer erhält.
- 4) In 1,2-disubstituierten Systemen kann „*cis*“ die Stellung der beiden Substituenten auf der gleichen Seite und „*trans*“ die Stellung der beiden Substituenten auf verschiedenen Seiten der Doppelbindung bezeichnen.
- 5) Allgemein bezeichnet *Z* (zusammen) und *E* (entgegen), dass jeweils die Substituenten höherer Priorität (vgl. R/S-System) auf der gleichen bzw. unterschiedlichen Seite der Doppelbindung stehen.
- 6) „-ol“ hat gegenüber „-en“ Vorrang.



(nicht Pent-3-en)



Die Position der Doppelbindung
wird nicht angegeben



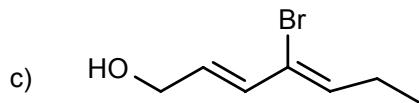
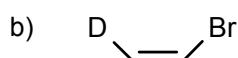
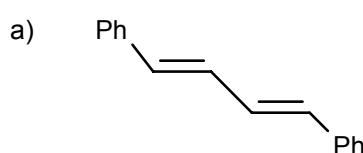
2-Brom-1-chlor-1-fluor-ethen

Lernen Sie die Trivialnamen folgender Alkenyl-Reste

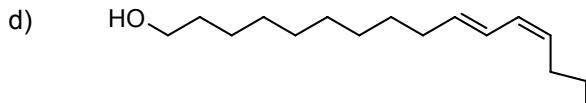
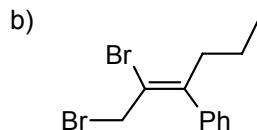
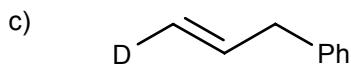
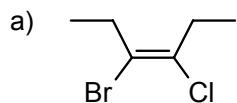
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$: Ethenyl = Vinyl

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$: Prop-2-enyl = Allyl

Übung A18-1. Benennen Sie die nachfolgenden Strukturen nach IUPAC. Verwenden Sie, wenn nötig, die *E/Z*-Nomenklatur.

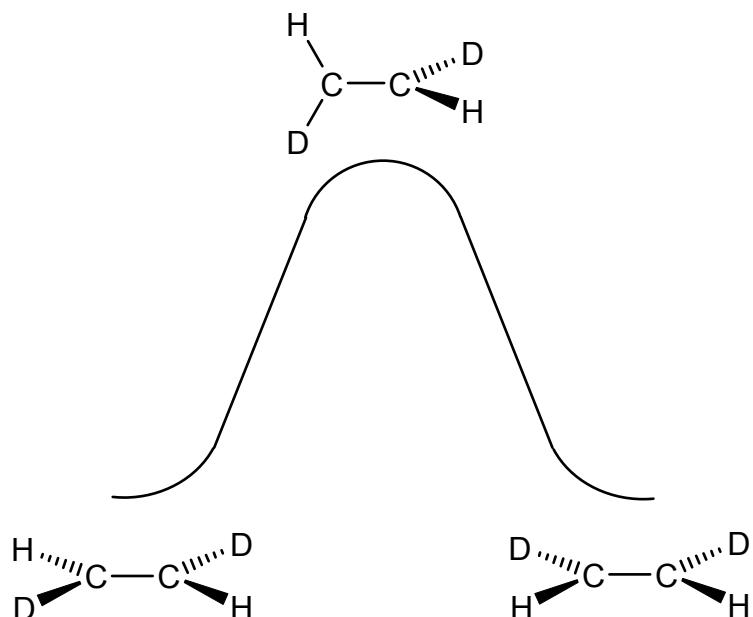


Übung B18-1. Benennen Sie die nachfolgenden Strukturen nach IUPAC. Verwenden Sie, wenn nötig, die *E/Z*-Nomenklatur.



Energetik der Rotation um die CC-Doppelbindung des Ethylens

Die Tatsache, dass es zwei stereoisomere 1,2-Dichlorethene gibt, zeigt, dass die Rotation um die CC-Doppelbindung eingeschränkt ist. Erst bei ca. 500 °C kann die Aktivierungsenergie von 265 kJ mol⁻¹ für die Rotation um die CC-Doppelbindung des unsubstituierten Ethylens überwunden werden, so dass es zur *E/Z*-Isomerisierung kommt.



Video: Rotation um die CC-Doppelbindung

Die Rotationsbarriere von 265 kJ mol⁻¹ entspricht näherungsweise der Bindungsenergie der π -Bindung im Ethylen.

Vergleichen Sie diesen Wert mit der Bindungsenergie der CC- σ -Bindung in Alkanen (≈ 345 kJ mol⁻¹)

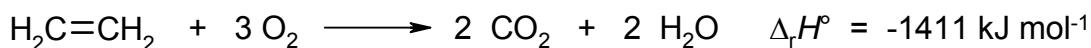
σ (C–C) – Bindung	345 kJ mol ⁻¹
π (C–C) – Bindung	265 kJ mol ⁻¹
C=C-Bindungsenergie	

Die π_{CC} -Bindung ist um

kJ mol⁻¹ schwächer als die σ_{CC} -Bindung.

Reaktionen der Alkene.

Die Verbrennung von Ethylen ist stark exotherm



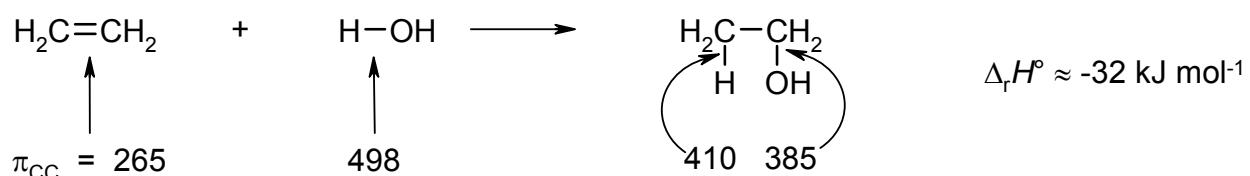
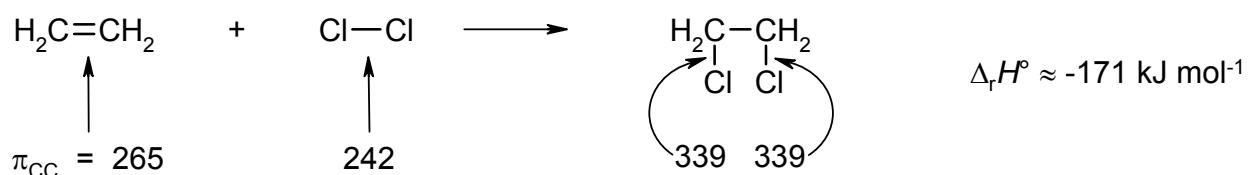
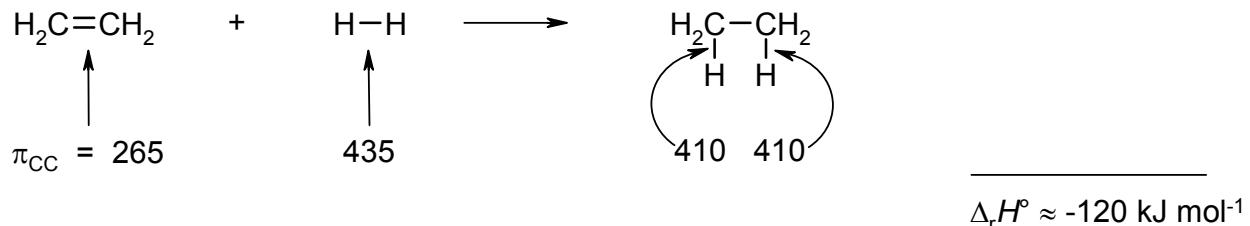
Versuch: Explosion eines Ethylen-/Sauerstoff-Gemisches

Thermodynamische Aspekte der Additionsreaktionen an Ethylen (Vollhardt, 3. Aufl. S. 500, 4. Aufl., S. 561/562)

Die häufigste Reaktion der Alkene ist die Addition. Dabei wird eine Gruppe A–B an die Doppelbindung unter Auflösung der π -Bindung angelagert, so dass eine CC-Einfachbindung entsteht.



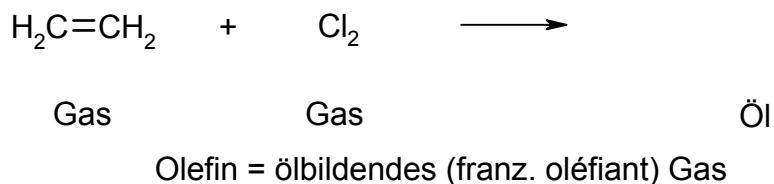
Wie bei den radikalischen Substitutionen besprochen, lässt sich ein **Näherungswert der Reaktionswärme** aus der Differenz der Dissoziationsenthalpien der zu brechenden und zu bildenden Bindungen ermitteln.



Die Umkehrung der Addition ist die Eliminierung

Übung: Verifizieren Sie die oben angegebenen ungefähren Reaktionsenthalpien der Chlor- und Wasser-Addition.

Versuch: Reaktion von Ethylen mit Chlor und Brom in der Gasphase. Demonstration des Unterdrucks und des entstandenen Öls

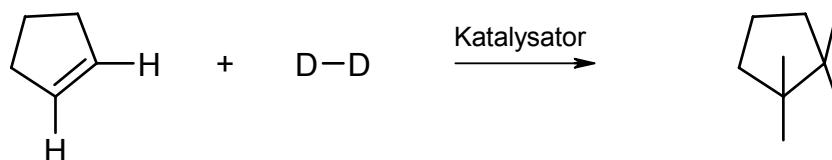


Übung A18-2. Begründen Sie mit Hilfe der in Vorlesung 7 und 8 behandelten Bindungsdissoziations-energien warum Br_2 , nicht aber I_2 , an CC-Doppelbindungen addiert werden kann.

Katalytische Hydrierung von Alkenen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 501-502 Mitte, 4. Aufl., S. 563-564 Mitte; Buddrus, S. 144-147)

Wenn Cyclopenten in einer H_2 -Atmosphäre gerührt wird, wird kein Wasserstoff aufgenommen. Es kommt jedoch zur Reaktion, wenn ein Katalysator zugesetzt wird.

Versuch: Demonstration des H_2 -Verbrauchs beim Rühren von Cyclopenten mit PtO_2 in einer H_2 -Atmosphäre.



Die beiden Deuterium-Atome werden an die gleiche Seite der Doppelbindung angelagert: Man spricht von einer *syn*-Addition.

Begründung der stereospezifischen *syn*-Addition (Doppelbindung an Katalysator-Oberfläche adsorbiert). Video zur katalytischen Hydrierung.

Rolle des Katalysators (Pt, Pd, Ni): Spaltung der H_2 -Moleküle.

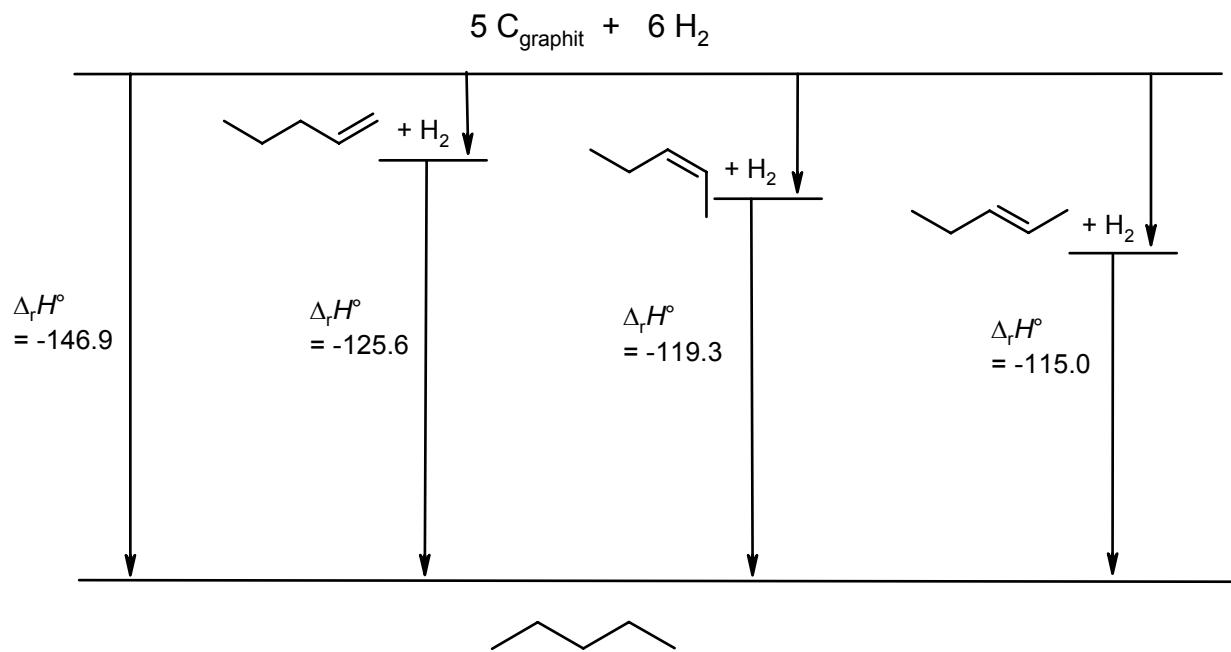
Da die Hydrierung an der Katalysator-Oberfläche erfolgt, sind feinverteilte Metalle besonders geeignet.

Adams-Katalysator: $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Raney-Nickel: Mit NaOH wird aus Al-Ni-Legierung Al als Natriumaluminat herausgelöst, wobei feinverteiltes, pyrophores Nickel zurückbleibt.

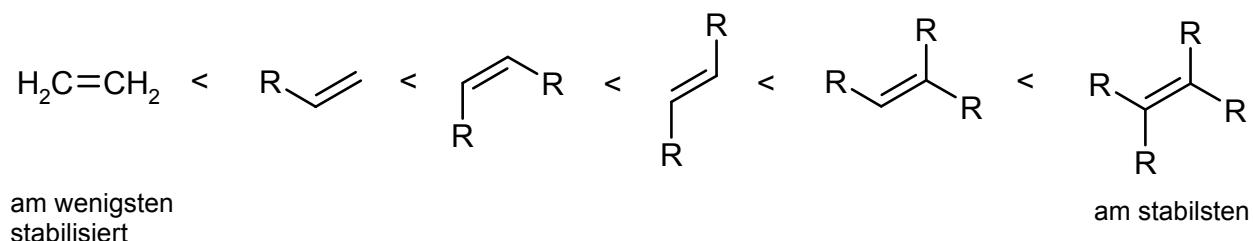
Hydrierungsenthalpien (Vollhardt, 3. Aufl., S. 471-473, 4. Aufl., S. 532-535)

Da bei der Hydrierung von Pent-1-en, *cis*-Pent-2-en und *trans*-Pent-2-en jeweils *n*-Pentan entsteht, ergibt sich aus der Differenz der Hydrierwärmen direkt der Stabilitätsunterschied der entsprechenden Alkene (Vernachlässigung der Entropie!).



Übung B18-2. Ermitteln Sie aus den Angaben im obigen Schema die Standardbildungsenthalpien der Pentene!

Generell gilt, dass die thermodynamische Stabilität von CC-Doppelbindungen mit zunehmender Zahl an Alkylsubstituenten zunimmt.



Beachten Sie, dass die thermodynamische Stabilität oft nicht mit der Reaktionsbereitschaft gegenüber bestimmten Reagenzien korreliert ist.

Lösungen zu Übung B18-1:

- Lesungen zu Übung B10 ..

 - a) (Z)-3-Brom-4-chlor-hex-3-en
 - b) (E)-1,2-Dibrom-3-phenyl-hex-2-en
 - c) (E)-1-Deutero-3-phenyl-propen
 - d) (E,Z)-Hexadeca-10,12-dien-1-ol

Lösungen zu Übung B18-2:

Pent-1-en: -21.3 kJ mol⁻¹
trans-Pent-2-en : -31.9 kJ mol⁻¹

cis-Pent-2-en: -27.6 kJ mol⁻¹