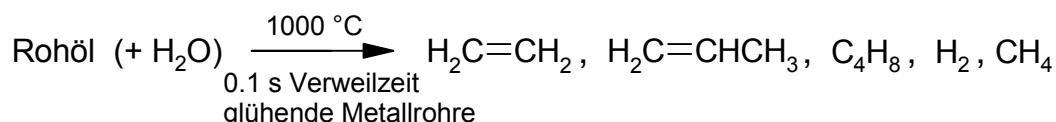


Vorlesung 18. Alkene

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 Steamcracken

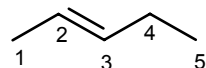
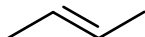
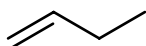


Hohe Temperatur, um kleine Alkene bevorzugt zu erhalten (bei 400 °C erfolgt bevorzugt Spaltung in Kettenmitte). Die bei hoher Temperatur mögliche kurze Verweilzeit vermindert die Koks-Ablagerung. Wasserdampf dient der Erniedrigung des Kohlenwasserstoff-Partialdrucks, wodurch Polymerisationsreaktionen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

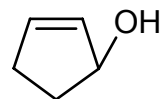
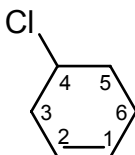
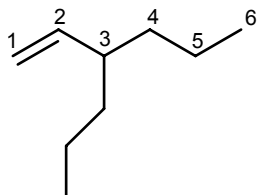
Ethylen ist ein Pflanzenhormon, das die Reifung von Früchten auslöst (enzymatisch aus 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure gebildet).

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

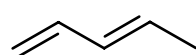
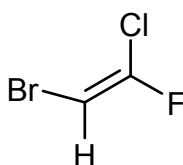
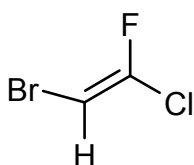
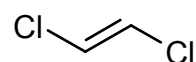
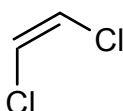
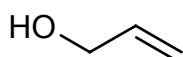
- 1) Suchen Sie die längste Kette, die beide an der Doppelbindung beteiligte Kohlenstoffatome enthält. Die Endung -en zeigt das Vorliegen einer Doppelbindung an.
- 2) Nummerieren Sie von dem Kettenende ausgehend, das der Doppelbindung näher ist.
- 3) Alkene mit symmetrischem Stammsystem werden so nummeriert, 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



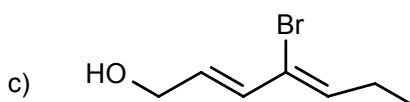
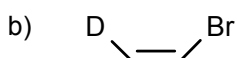
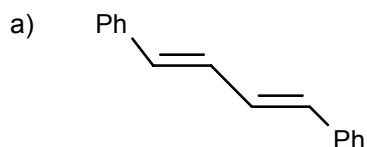
2-Brom-1-chlor-1-fluor-ethen

Lernen Sie die Trivialnamen folgender Alkenyl-Reste

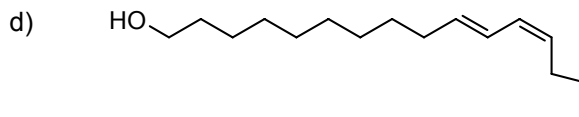
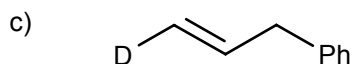
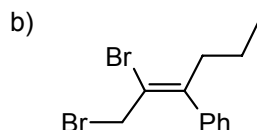
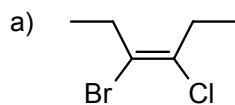
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$: Ethenyl = Vinyl

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

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

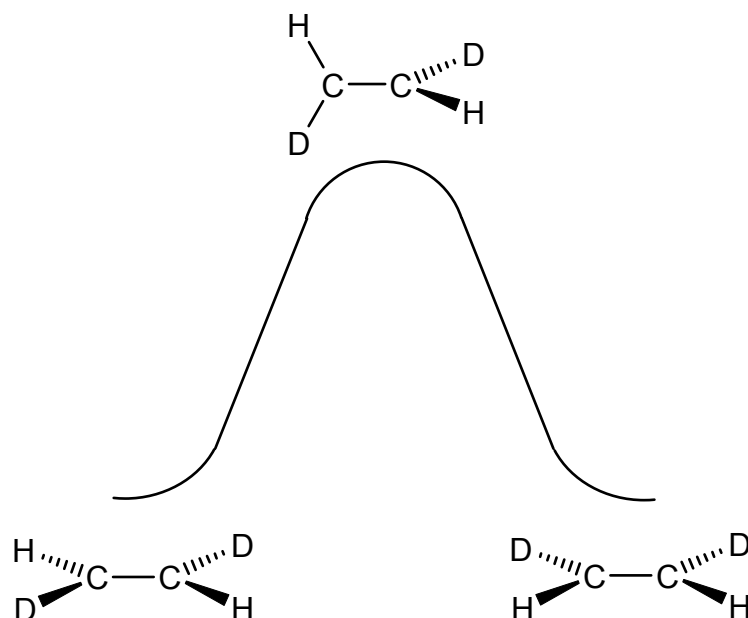


Übung B18-1. Benennen Sie die nachfolgenden Strukturen nach IUPAC. Verwenden Sie, wenn nötig, die *E/Z*-Nomenklatur.



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.

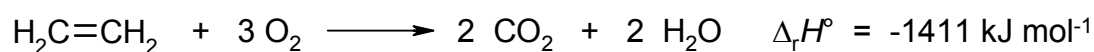
Vergleichen Sie diesen Wert mit der Bindungsenergie der CC- σ -Bindung in Alkanen (≈ 345 kJ mol⁻¹)

σ (C–C) – Bindung	345 kJ mol ⁻¹
π (C–C) – Bindung	265 kJ mol ⁻¹
<hr/>	
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



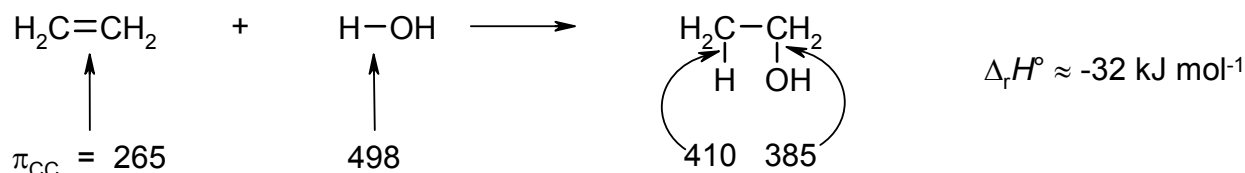
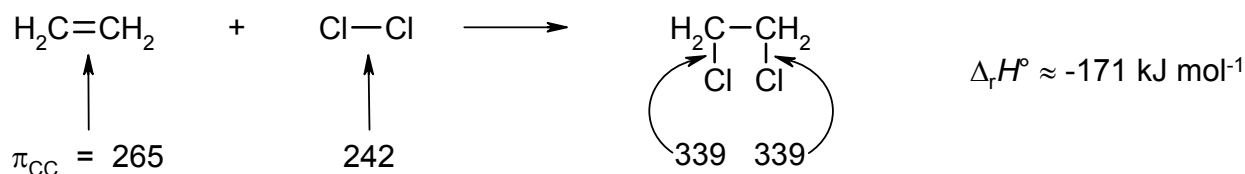
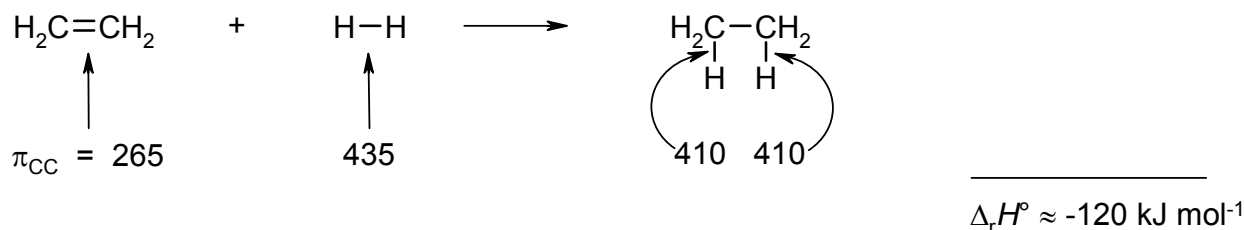
Versuch: Explosion eines Ethylen-/Sauerstoff-Gemisches

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.



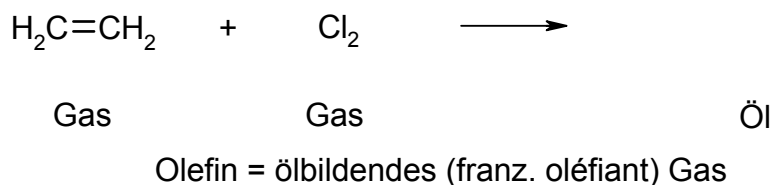
Wie bei den radikalischen Substitutionen besprochen, lässt sich ein **Näherungswert der Reaktionswärme** aus der Differenz der Dissoziationsenthalpien der zu brechenden und zu bildenden Bindungen ermitteln.



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

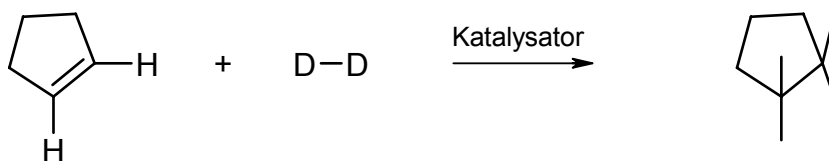


Übung A18-2. Begründen Sie mit Hilfe der in Vorlesung 7 und 8 behandelten Bindungsdissoziationsenergien warum Br_2 , nicht aber I_2 , an CC-Doppelbindungen addiert werden kann.

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.

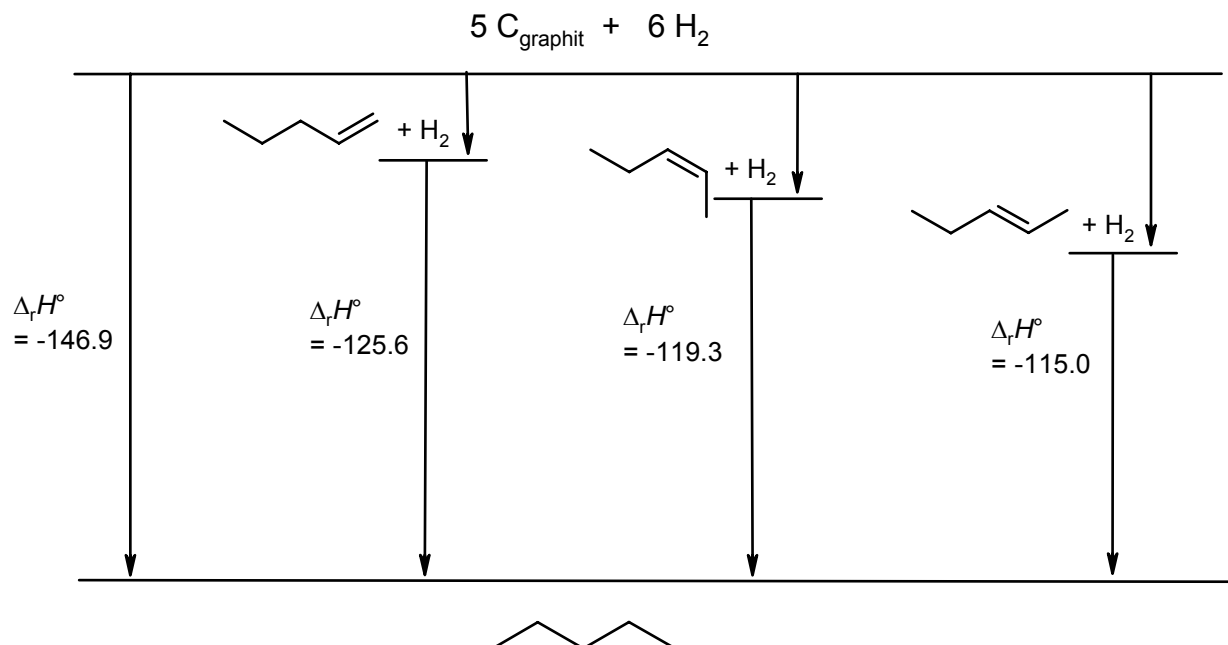
Da die Hydrierung an der Katalysator-Oberfläche erfolgt, sind feinverteilte Metalle besonders geeignet.

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.

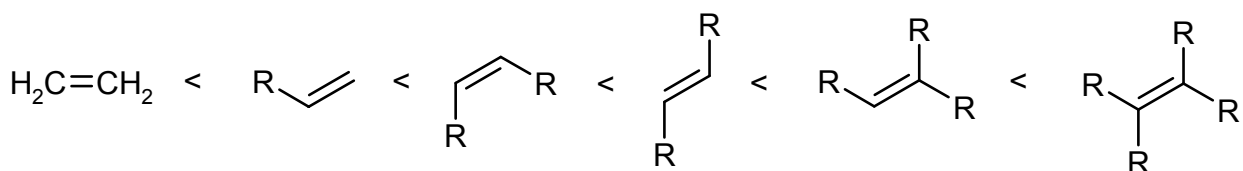
Hydrierungsenthalpien (Vollhardt, 3. Aufl., S. 471-473, 4. Aufl., S. 532-535)

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 Standardbildungs-enthalpien der Pentene!

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



am wenigsten
stabilisiert

am stabilsten

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

Lösungen zu Übung B18-1:

- a) (Z)-3-Brom-4-chlor-hex-3-en
- b) (E)-1,2-Dibrom-3-phenyl-hex-2-en

- c) (E)-1-Deuterio-3-phenyl-propen
- d) (E,Z)-Hexadeca-10,12-dien-1-ol

Lösungen zu Übung B18-2:

Pent-1-en: $-21.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
trans-Pent-2-en : $-31.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

cis-Pent-2-en: $-27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$