

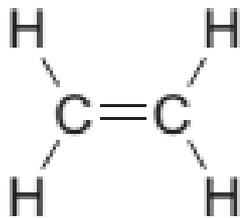
# KW - Alkene

Nomenklatur. Darstellung.  
Reaktionen.  
Elektrophile Additionen.

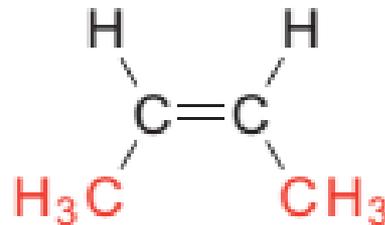
# Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Bindung. Sie enthalten zwei H-Atome weniger als die entsprechenden Alkane und besitzen damit die Summenformel  $C_nH_{2n}$ . Alkene sind in vielen Pflanzen enthalten.

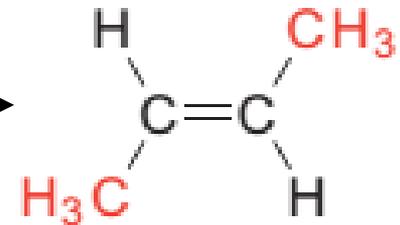
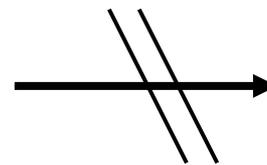
## *cis-trans*-Isomerie von Alkenen



Ethen



(*Z*)-2-Buten  
oder *cis*-2-Buten



(*E*)-2-Buten  
oder *trans*-2-Buten

Es handelt sich um das *cis*- oder (*Z*)-Isomer, im zweiten Fall um das *trans*- oder (*E*)-Isomer.

Damit eine *E/Z*-Isomerisierung eintreten kann, muss die  $\pi$ -Bindung gelöst werden. Dazu sind 260 kJ erforderlich.

## Nomenklatur von Alkenen

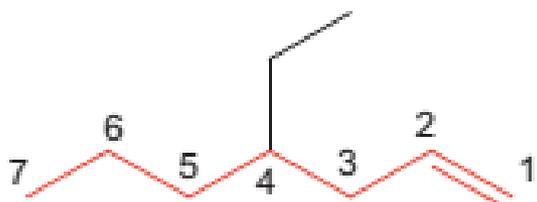
Man ersetzt die Endung *-an* im Namen des entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffs durch die Endung *-en* und gibt die Lage der Doppelbindung durch **eine vorangestellte Zahl** an.



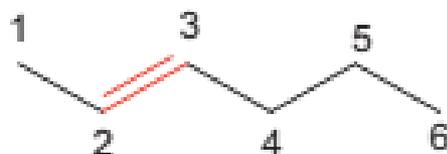
**1-Buten**



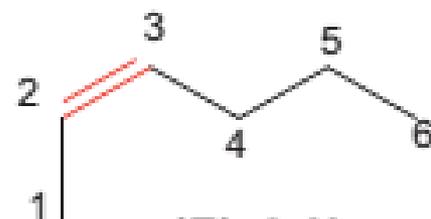
**2-Buten**



**4-Ethyl-1-hepten**  
(rot: längere Kette)

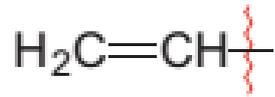


**(*E*)-2-Hexen**



**(*Z*)-2-Hexen**

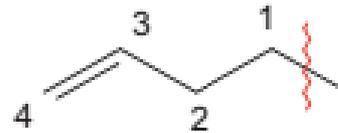
Ungesättigte Seitenketten (**Alkenylreste**) werden mit Trivialnamen oder systematisch benannt, wobei die Nummerierung an der Verknüpfungsstelle beginnt.



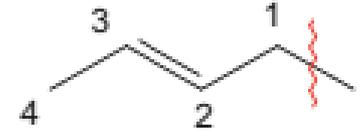
Vinyl



Allyl



3-Butenyl



(E)-2-Butenyl

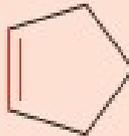
### Cycloalkene:



Cyclopropen  
(unbeständig)



Cyclobuten



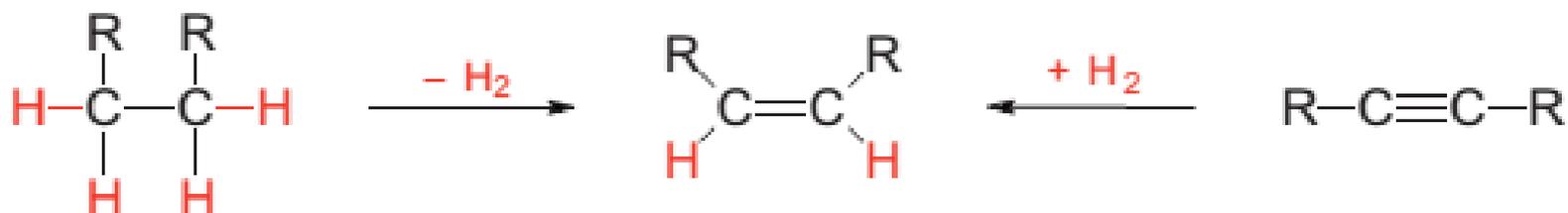
Cyclopenten



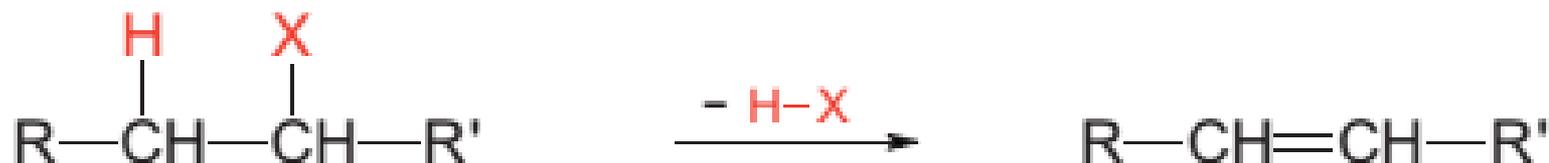
(Z)-Cyclodecen

# Darstellung von Alkenen

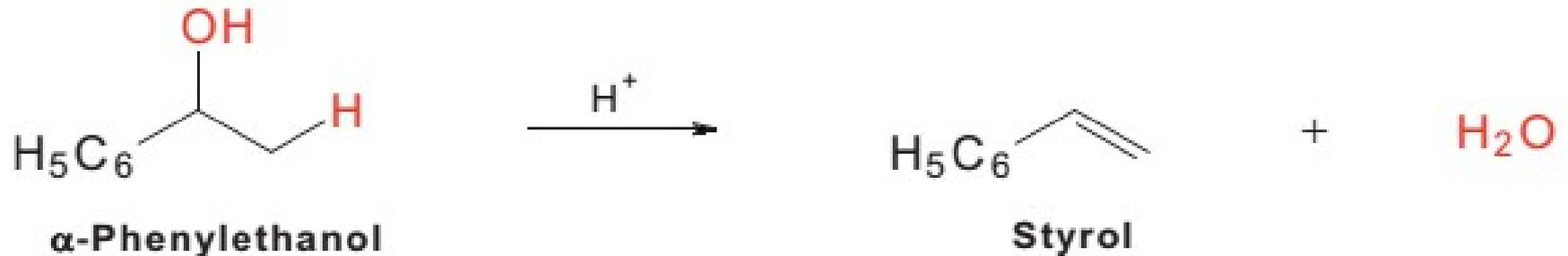
1. Aus Alkanen durch Dehydrierung oder aus Alkinen durch Hydrierung:



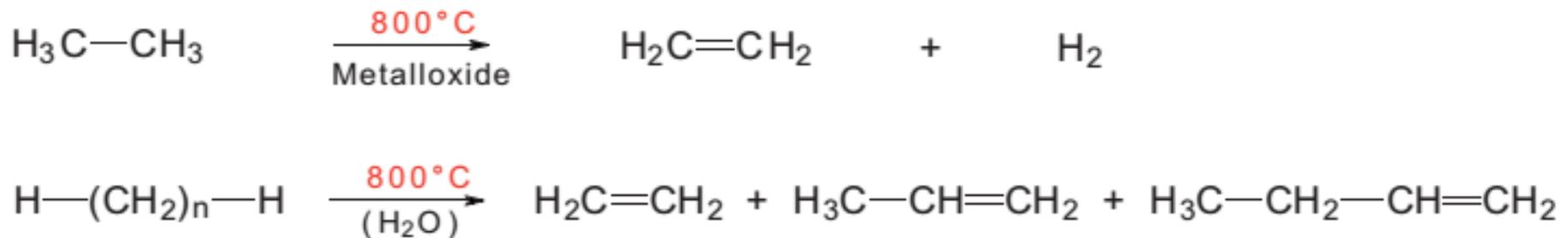
2. 1,2-Eliminierung von H-X (X z.B. Halogen) mit Hilfe von Basen:



### 3. Aus Alkoholen durch Wasserabspaltung mit Säuren:



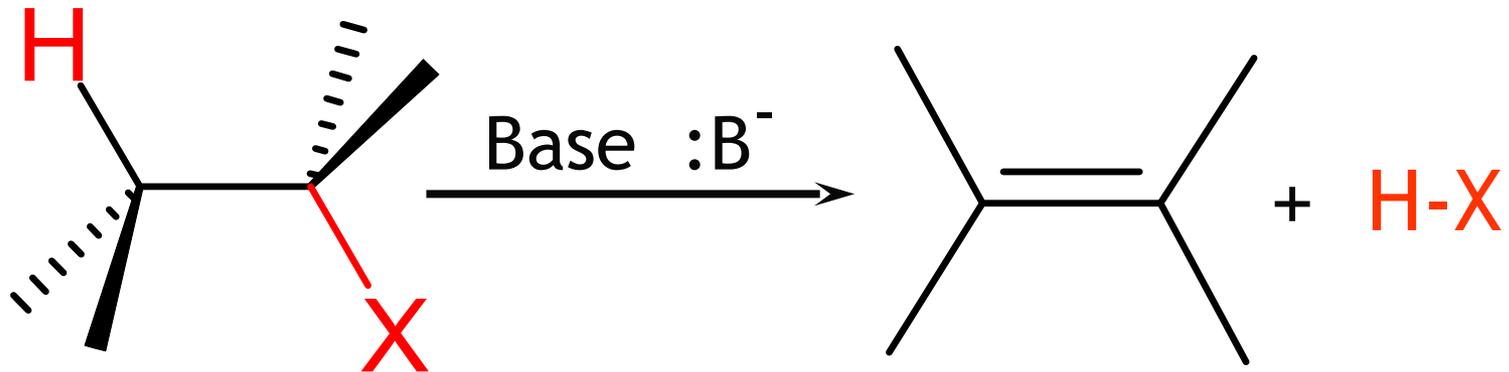
### 4. Aus Alkanen durch Pyrolyse (*steam-cracking*):



Unter *Pyrolyse* versteht man die Zersetzung einer Verbindung durch Erhitzen (griech. *pyr*, Feuer; *lysis*, Trennung).

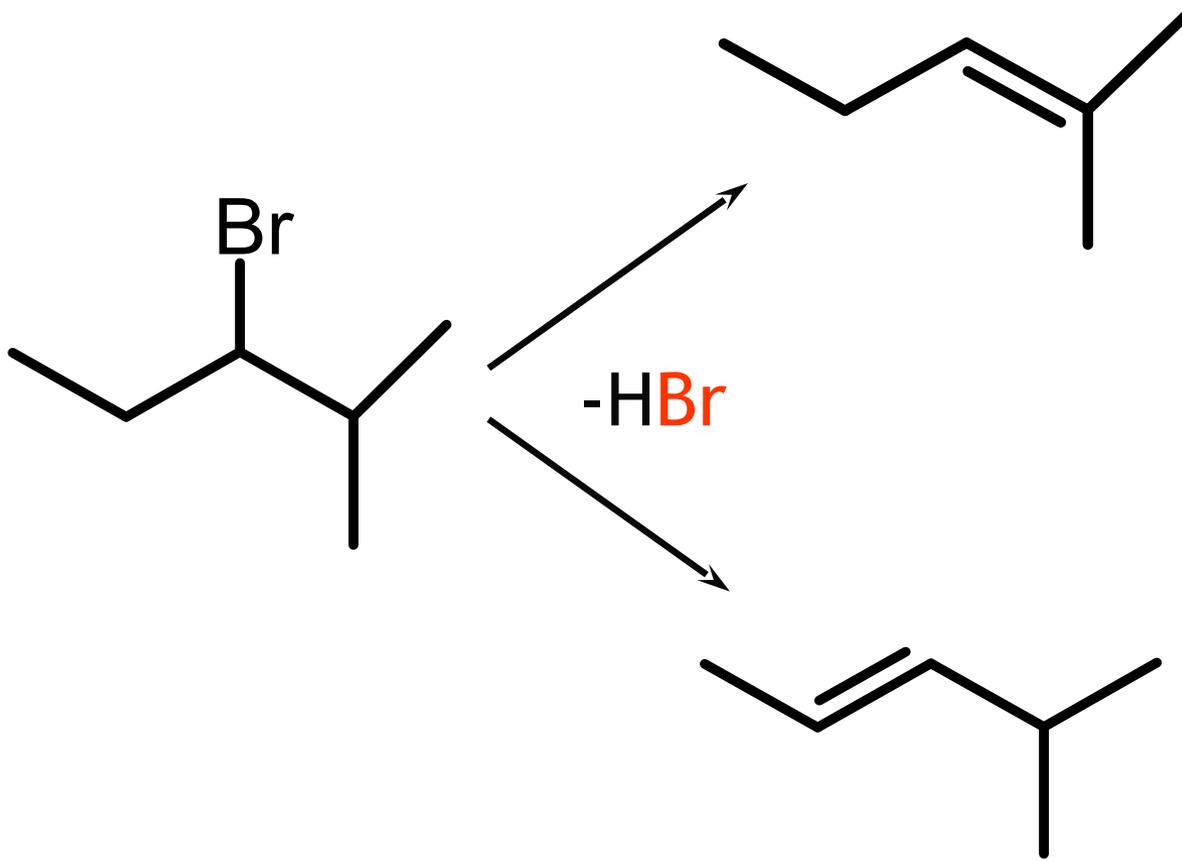
# $\beta$ -Eliminierung (1,2-Eliminierung)

- Bildung von Alkenen durch Abspaltung kleiner Moleküle aus substituierten Alkanen



- Die Substrate für Eliminierungen sind die gleichen wie die Substrate für nucleophile Substitutionen
- Eliminierung (*E*) und Substitution (*S*) sind Konkurrenzreaktionen

# Saytzev und Hofmann Orientierung

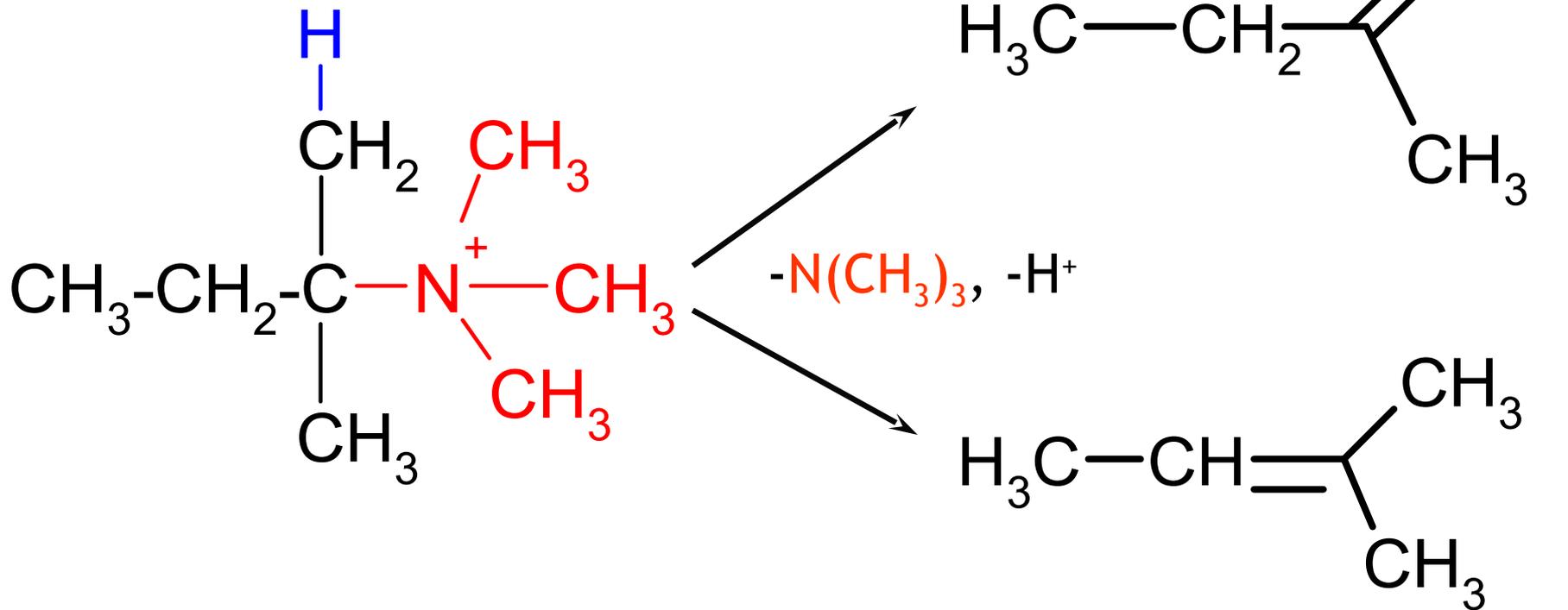


**Saytzev-Produkt:**  
Doppelbindung hat  
Maximale Anzahl  
Alkyl-Gruppen

**Hofmann-Produkt:**  
Doppelbindung hat  
maximale Anzahl  
Wasserstoffe

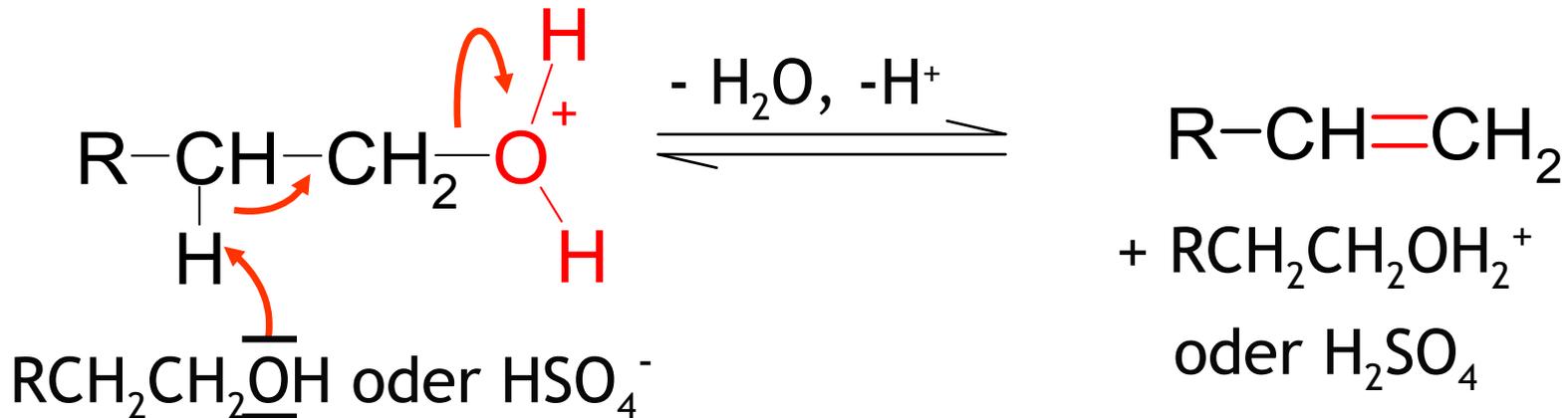
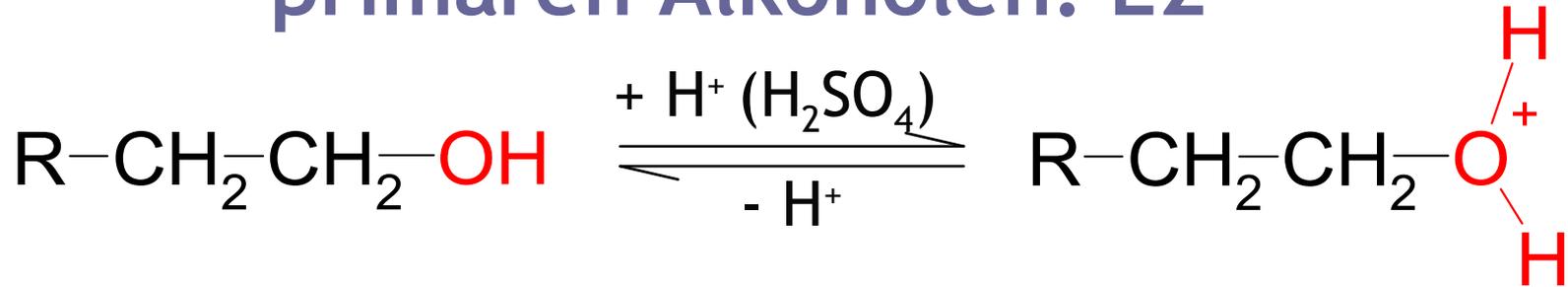
# Hofmann-Eliminierung

95% Hofmann Produkt



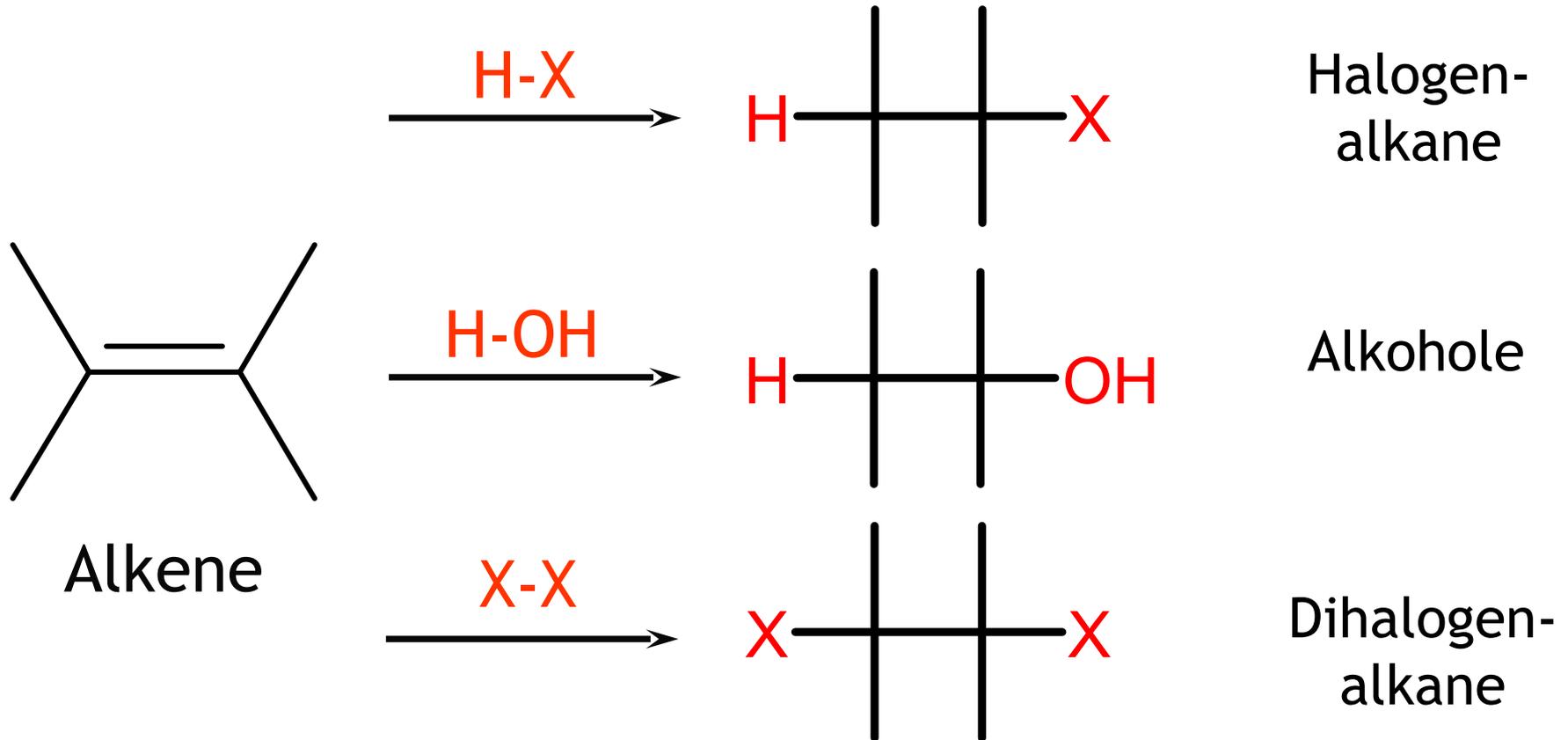
5% Saytzev-Produkt

# Bimolekulare Dehydratisierung von primären Alkoholen: E2



- Bei tieferen Temperaturen (<100° C) überwiegt S<sub>N</sub>2-Reaktion zu Ethern
- Bei höheren Temperaturen (180° C) reagieren auch Ether unter Eliminierung zu Alkenen

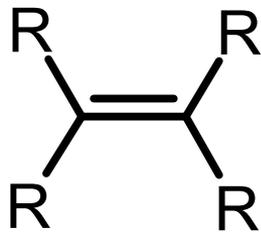
# Elektrophile Addition an die C-C-Doppelbindung



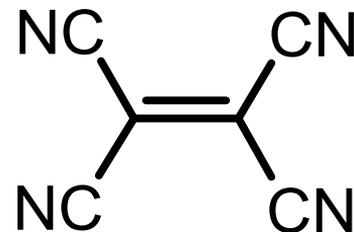
***Exotherme Reaktionen***

# Die C-C-Doppelbindung

- C-C-Doppelbindungen, die +I-Substituenten tragen, sind elektronenreich und können elektrophil angegriffen werden
- Doppelbindungen, die -I-Substituenten tragen, sind elektronenarm und können nucleophil angegriffen werden

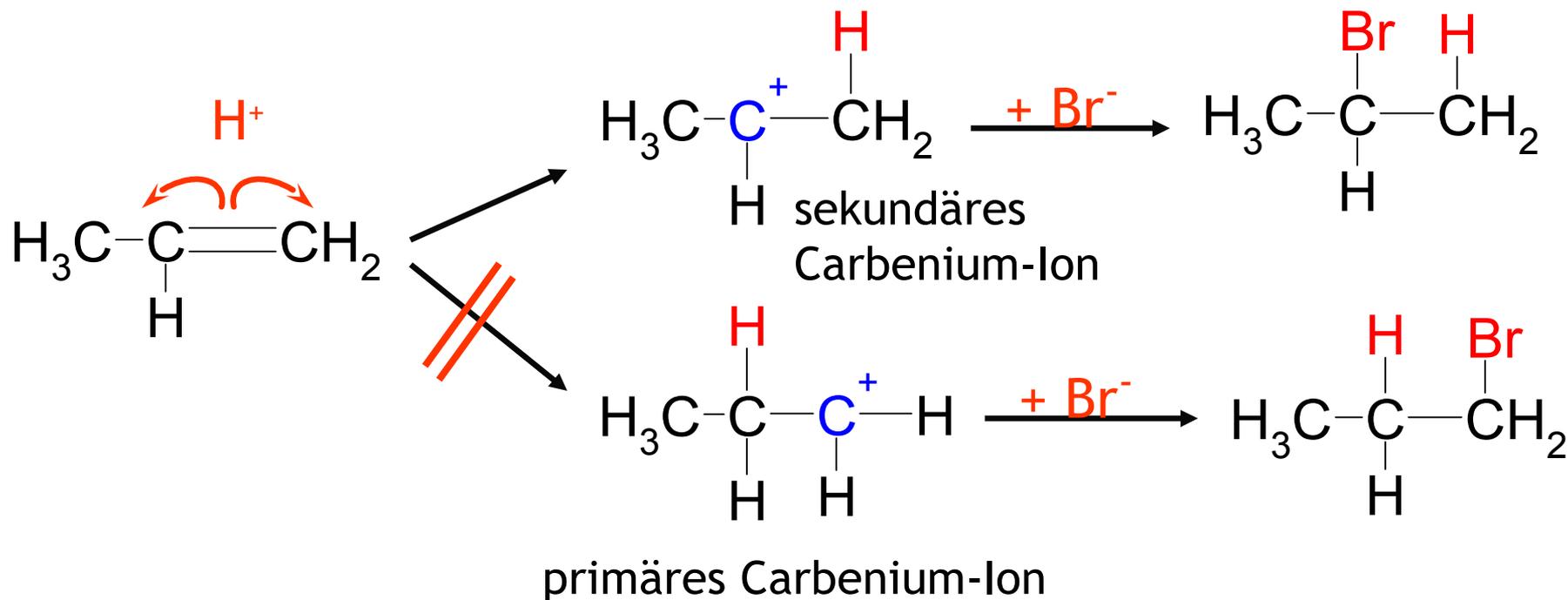


Elektronenreiche  
Doppelbindung



Elektronenarme  
Doppelbindung

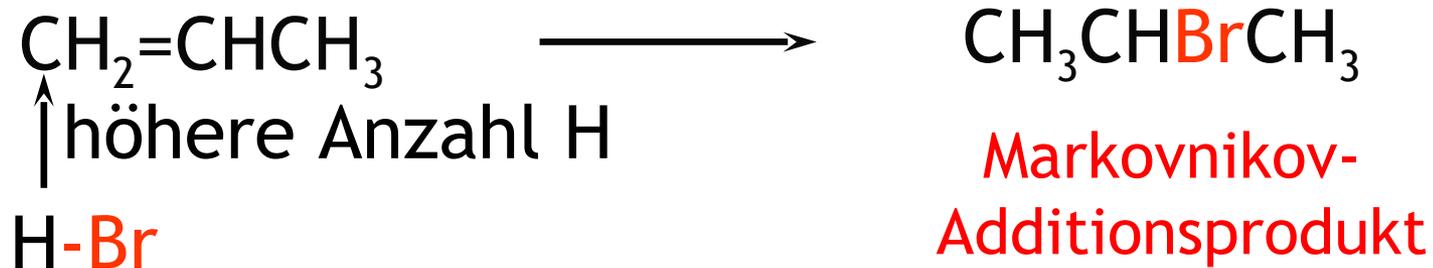
# Regioselektiver Angriff an der Doppelbindung



- Der elektrophile Angriff eines Protons führt zum stabileren Carbenium-Ion
- Es werden deshalb keine primären Alkylderivate erhalten

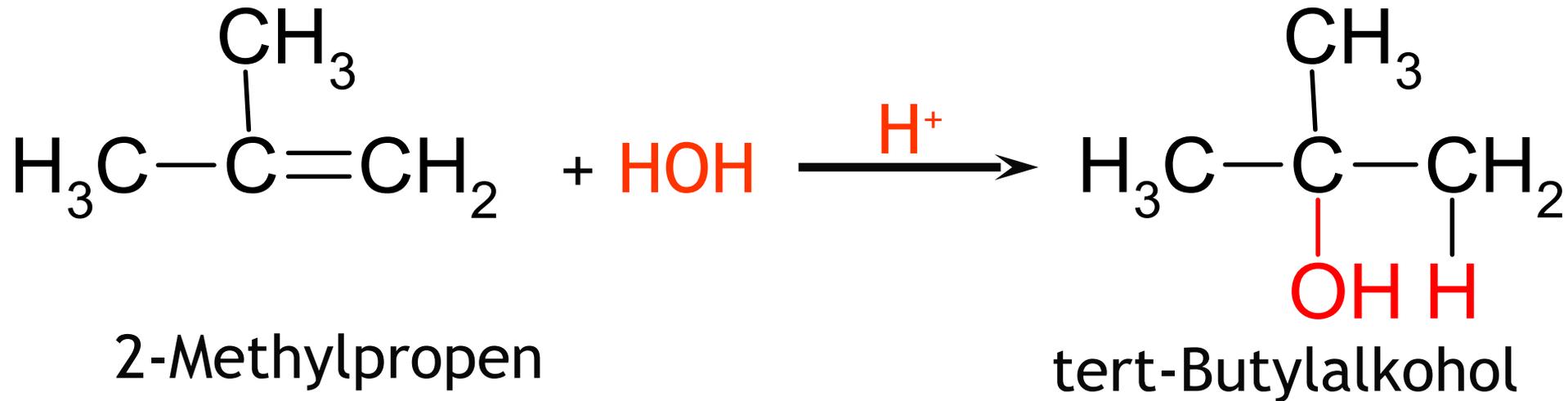
# Regel von Markovnikov (1870)

- Wird HX an ein Alken addiert, lagert sich das Wasserstoffatom an die Stelle der Doppelbindung an, die bereits die meisten Wasserstoffatome hat
- Es bildet sich bevorzugt der Übergangszustand, der zum stabileren Carbenium-Ion führt



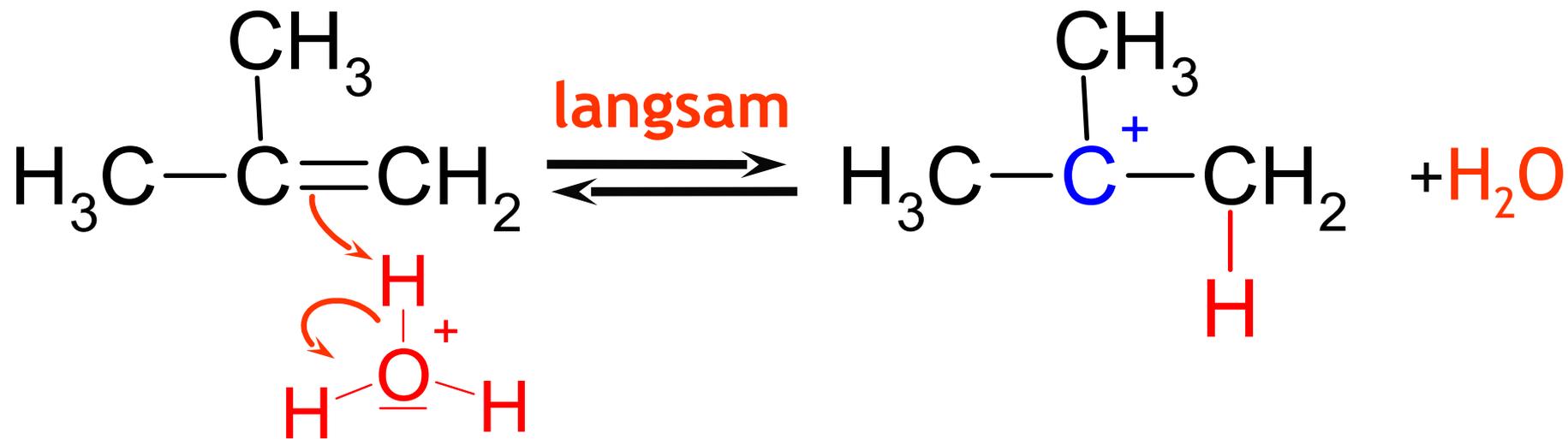
# Elektrophile Addition von Wasser an die C-C-Doppelbindung

- Industrielle Methode zur Herstellung von Alkoholen
- Katalyse durch starke Mineralsäuren
- Addition folgt der Regel von Markovnikov



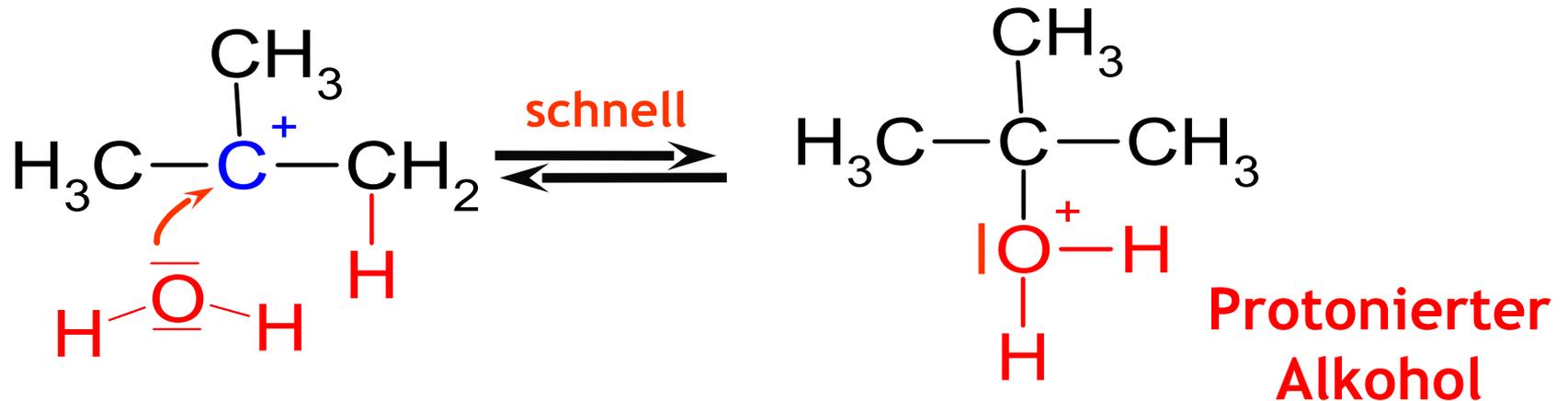
# Mechanismus der $A_E$ von Wasser an Alkene

Schritt 1: Addition eines Protons

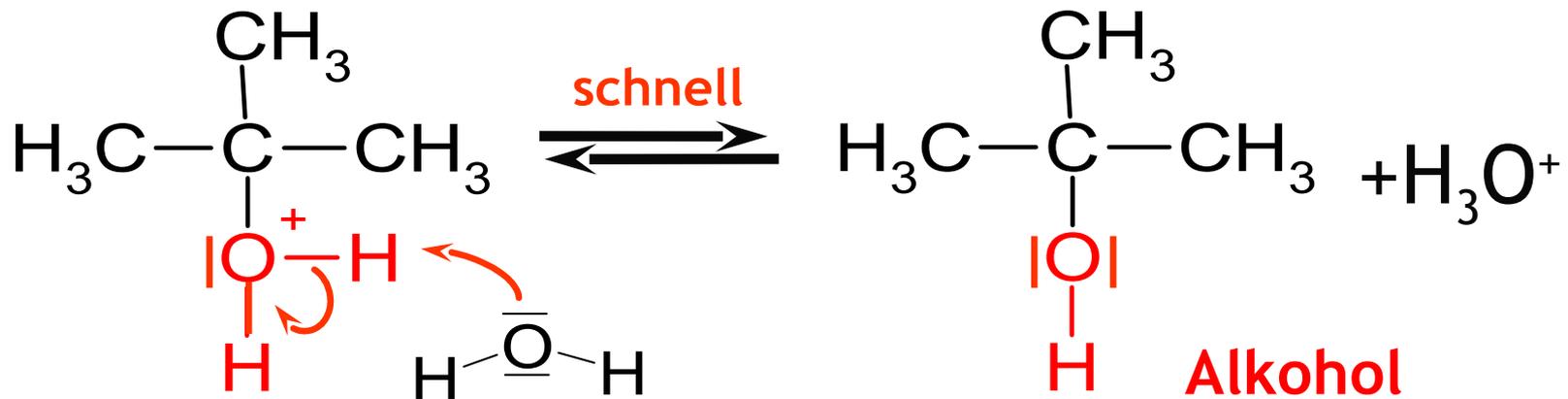


Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:  
Bildung des stabilsten Carbenium-Ions

## Schritt 2: Addition eines Wassermoleküls

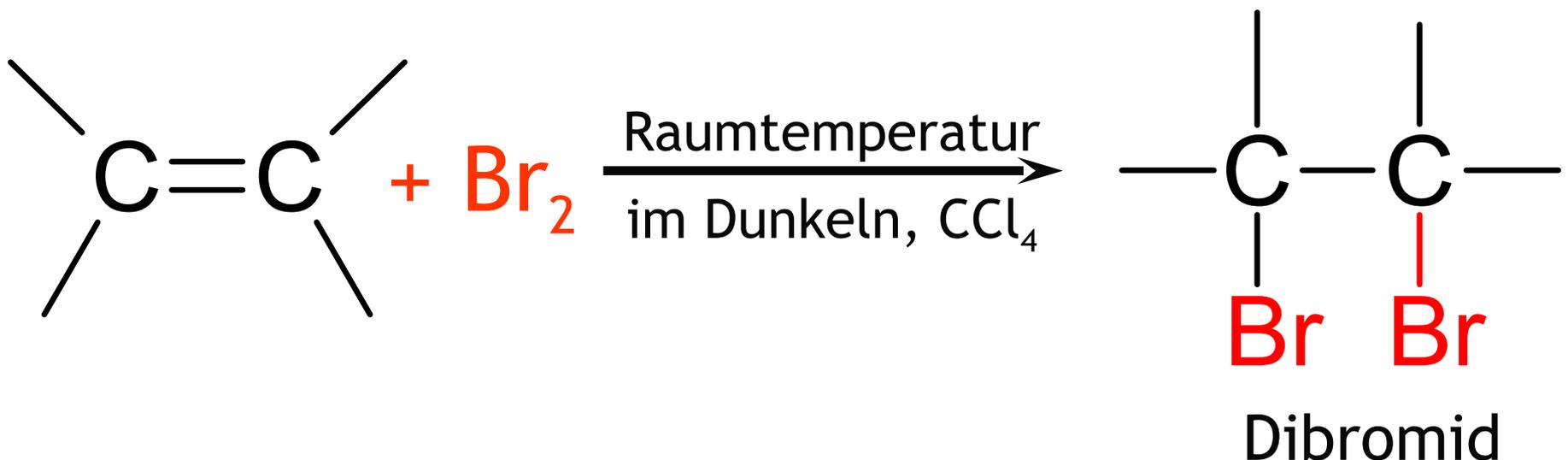


## Schritt 3: Proton-Transfer auf Wassermolekül



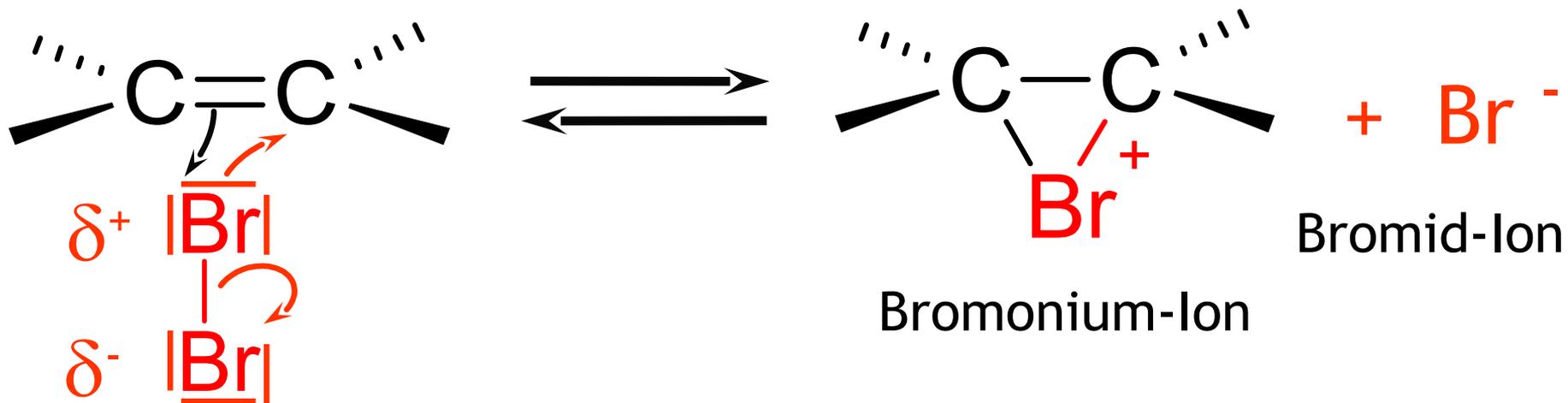
# Elektrophile Addition von Halogenen an die Doppelbindung

- Halogene reagieren mit Alkenen und Alkinen bereits bei Raumtemperatur - auch im Dunkeln!
- Entfärbung von Brom dient als Nachweis der Mehrfachbindung



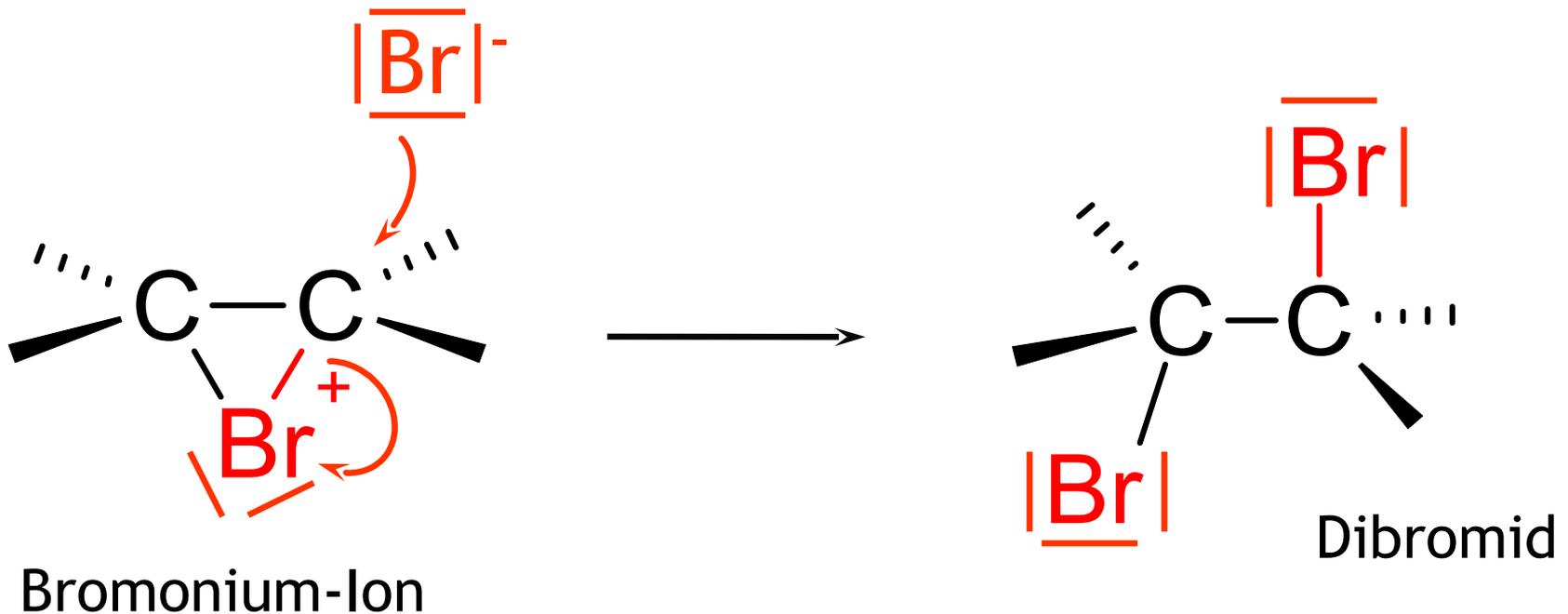
## Schritt 1:

- Induzierte Polarisierung des Halogenmoleküls durch die Doppelbindung
- Heterolytische Spaltung des Halogenmoleküls
- Bildung eines intern stabilisierten Carbenium-Ions (=Halonium-Ion) und eines Halogenid-Ions



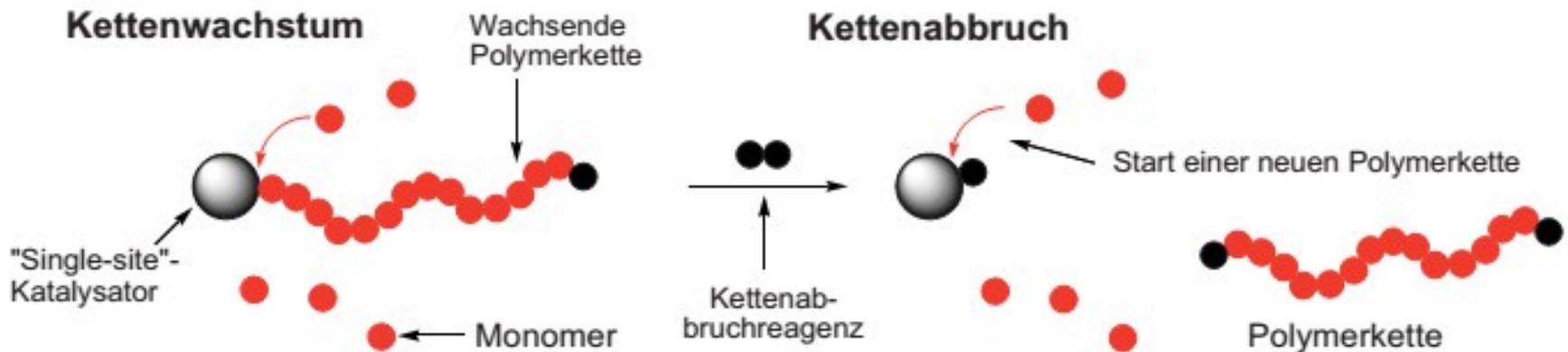
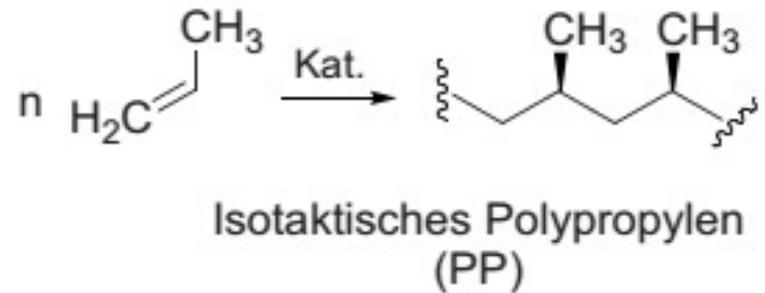
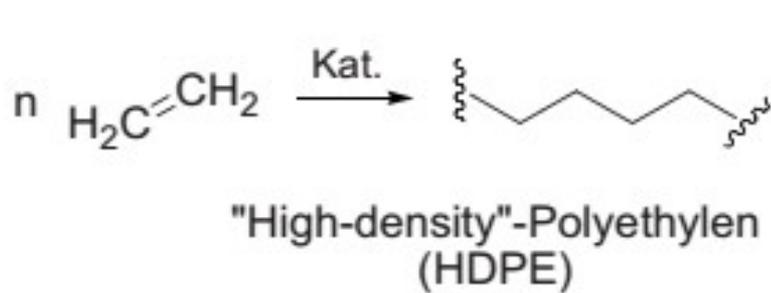
## Schritt 2:

- Angriff des Bromid-Ions an einem der beiden Kohlenstoffatome
- Angriff erfolgt von der Rückseite
- S<sub>N</sub>2-Reaktion



# Polymerisation von Alkenen

Die Übergangsmetallkatalysierte oder koordinative Polymerisation von Ethen und Propen ist industriell von großer Bedeutung.

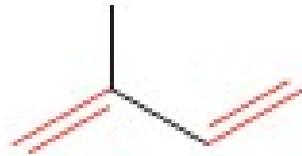


# Alkadiene

konjugiertes Dien:



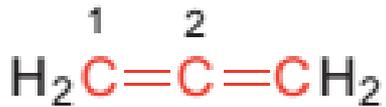
**1,3-Butadien**



**Isopren, ein Dien**  
**2-Methyl-1,3-butadien**

Bei den konjugierten Dienen sind die Doppelbindungen durch eine Einfachbindung voneinander getrennt

kumuliert:



**1,2-Propadien**  
**(Allen)**

konjugiert:



**1,3-Pentadien**

isoliert:

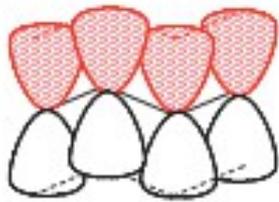


**1,4-Pentadien**

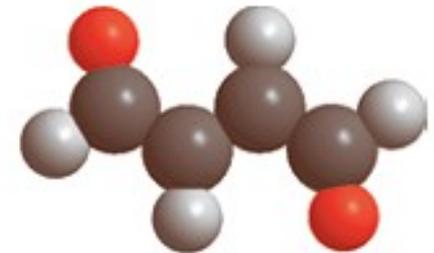
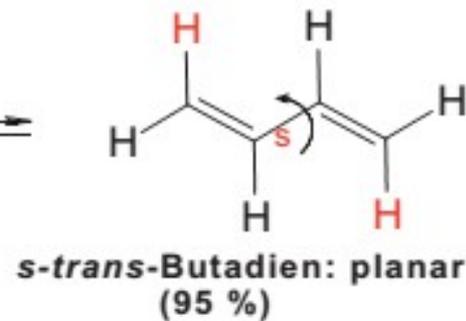
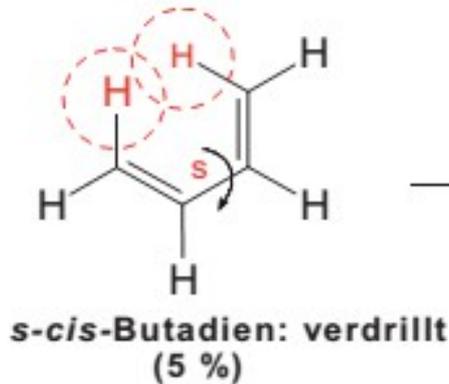
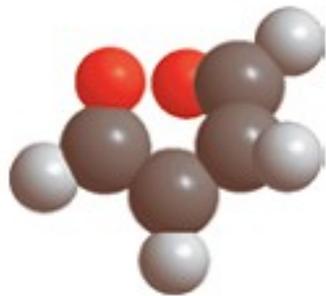
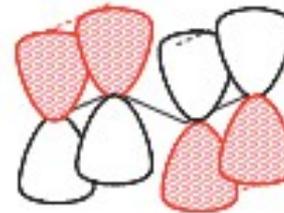
# Konjugation der Doppelbindungen

Zwei bindende  $\pi$ -Molekülorbitale:

Molekülorbital  $\Psi_1$   
besetzt mit zwei  $\pi$ -Elektronen



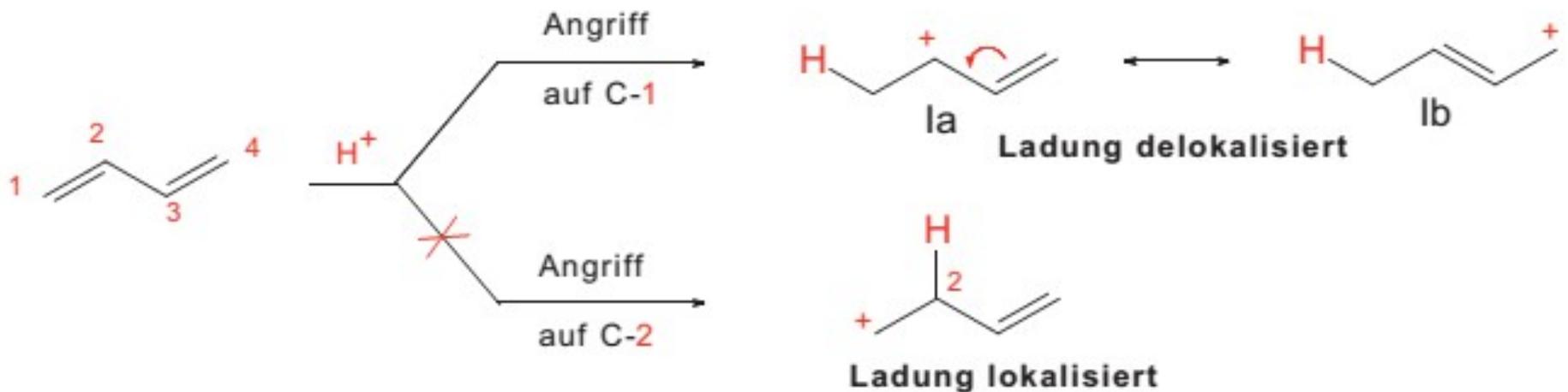
Molekülorbital  $\Psi_2$   
besetzt mit zwei  $\pi$ -Elektronen

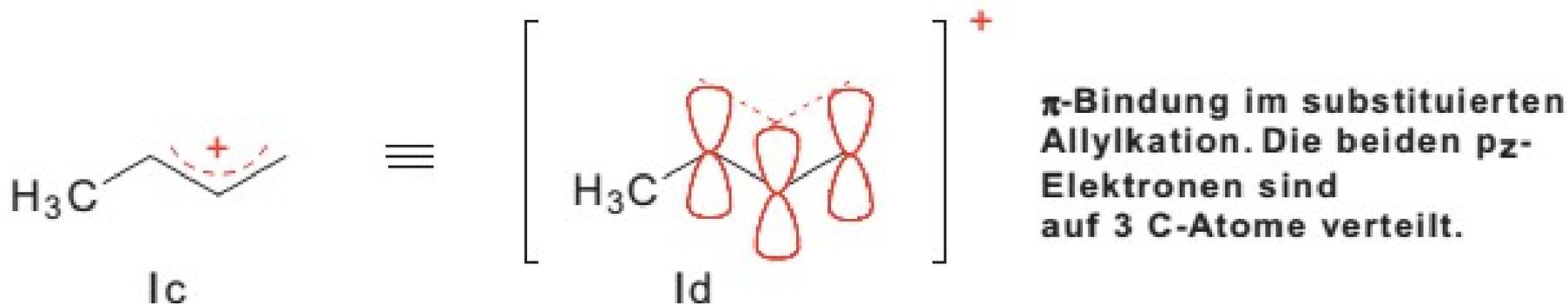


# 1,2- und 1,4-Addition an konjugierte Diene

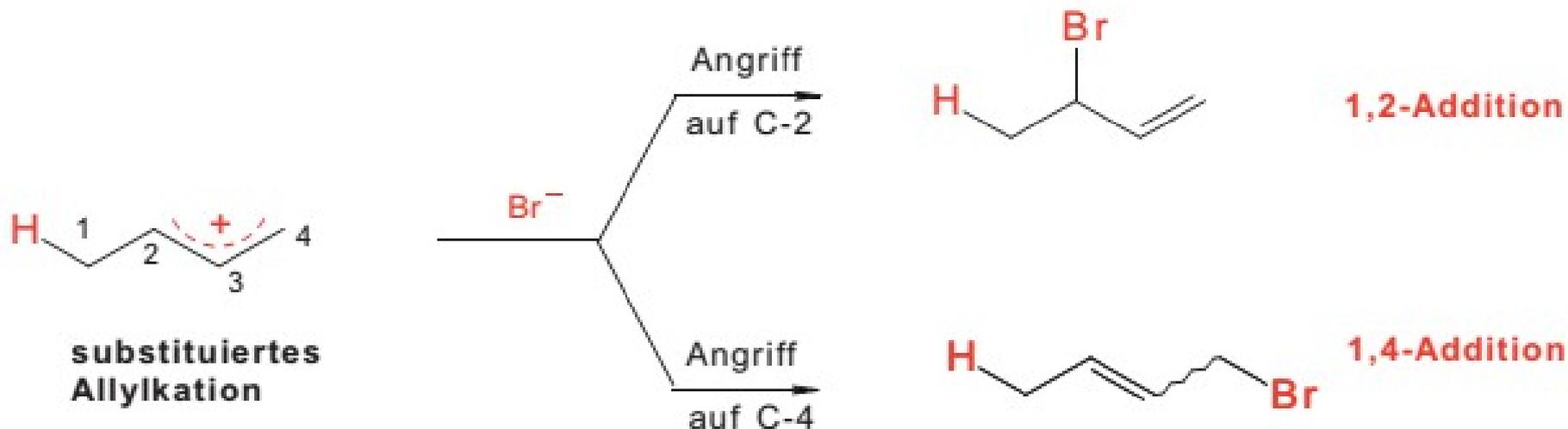


Wie verläuft die 1,4-Addition? Die Reaktion besteht aus zwei Schritten:





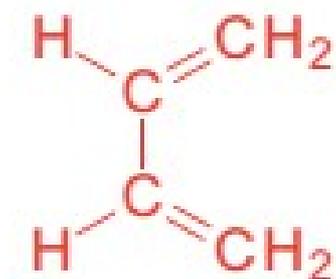
Im zweiten Schritt addiert sich das Bromid-Ion entweder an die 2- oder an die 4-Position des substituierten Allylkations.



# Diels-Alder-Reaktion

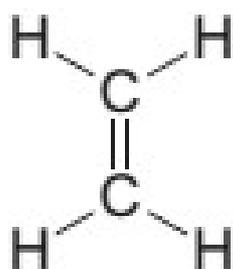
Die reversible Vereinigung eines 1,3-Diens mit einem Alken oder einem Alkin zu einem ungesättigten Sechsring.

Nobelpreis: 1950. Beispiele:

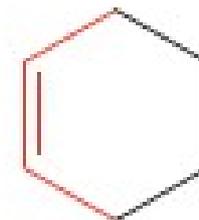


1,3-Butadien  
Dien

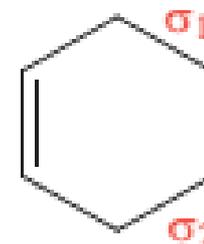
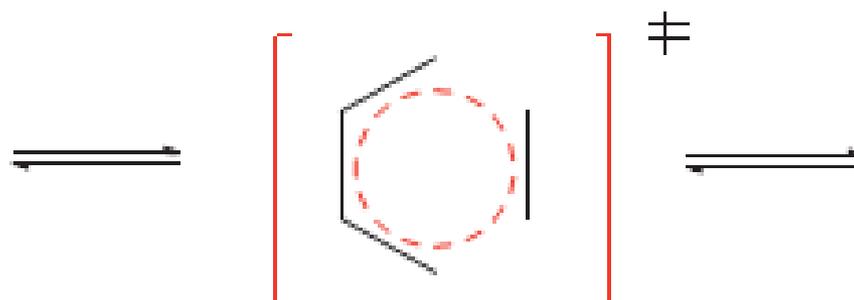
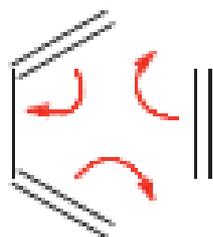
+



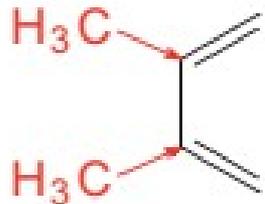
Ethylen  
Dienophil



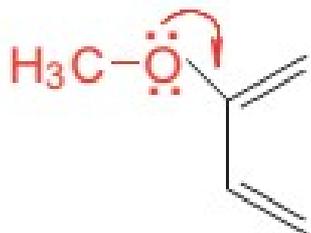
Cyclohexen  
Addukt



**Diene mit Donorsubstituenten:**

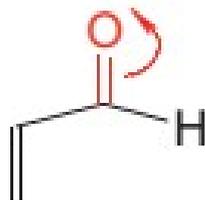


2,3-Dimethylbutadien

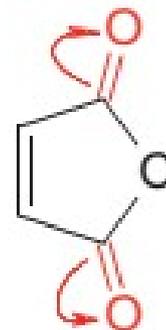


2-Methoxybutadien

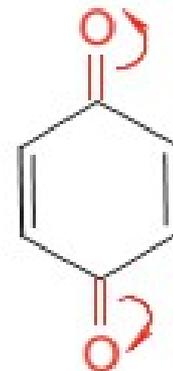
**Dienophile mit Akzeptorsubstituenten:**



Acrolein

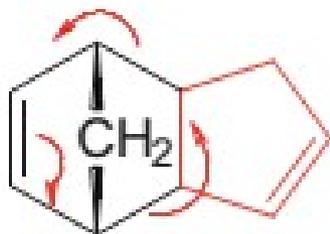


Maleinsäureanhydrid



p-Chinon

Die Diels-Alder-Reaktion verläuft reversibel: **Retro-Diels-Alder**



Dicyclopentadien

**Retro-Diels-Alder-R. (>200 °C)**



**Diels-Alder-R. (20 °C)**



Cyclopentadien