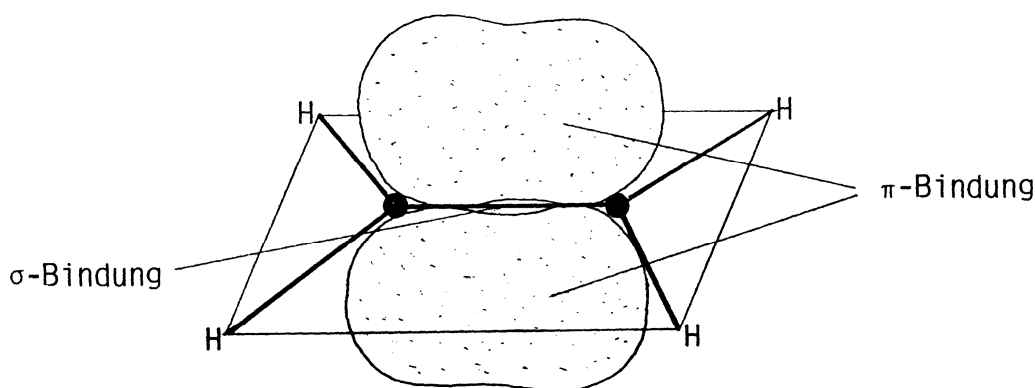


1.2 Alkene

Alkene- und Cycloalkene sind aliphatische respektive cycloaliphatische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen.

Die Endung **-en** bezeichnet das Vorhandensein einer Doppelbindung, die Silben di-, tri- usw geben die Anzahl der Doppelbindungen im Molekül an.

Nach dem **σ - π -Modell** der Doppelbindung besteht diese aus zwei, nicht gleichwertigen Bindungen: Die beiden C-Atome sind mit sich und ihren Liganden mit je drei gewöhnlichen Atombindungen, sog. σ -Bindungen verknüpft. Bei jedem C-Atom verbleibt aber noch ein 4. Valenzelektron. Diese bilden eine zweiteilige Bindungselektronenwolke, eine sog. π -Bindung, über und unter der σ -Bindung. Wegen ihrer zweiteiligen Gestalt ist die π -Bindung schwächer als die σ -Bindung.



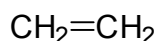
Die beiden anderen Bindungen der beiden C-Atome liegen in einer Ebene. Dies bedeutet, dass die freie Drehbarkeit um eine Doppelbindung aufgehoben ist. Als Folge davon ist hier geometrische Isomerie möglich.

Man findet dabei, dass trans-Isomere in der Regel stabiler sind als entsprechende cis-Isomere.

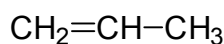
Bei cis-Isomeren ist die räumliche Wechselwirkung, die sog. sterische Hinderung, vorallem zwischen grossen Substituenten, viel grösser als bei trans-Isomeren.

Nomenklatur

Alkene tragen die Endung **-en**.



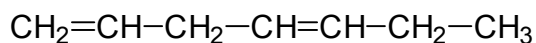
Ethen (Ethylen)



Propen (Propylen)

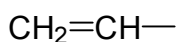


Cyclohexen

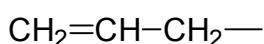


1,4-Heptadien

Ungesättigte Reste erhalten die Endung **-yl**.

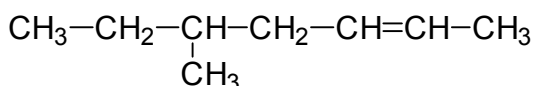


Ethenyl- (Vinyl-)

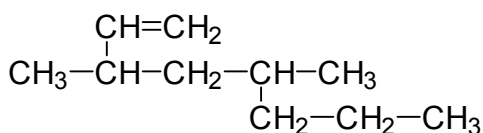


2-Propenyl- (Allyl-)

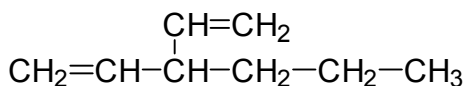
Bei verzweigten Alkenen ist die längste, unverzweigte Kette, welche am meisten Doppelbindungen trägt, für den Stammnamen verantwortlich. Die Kette wird so nummeriert, dass die Doppelbindungen eine möglichst niedrige Ziffer erhält.



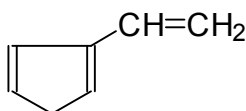
5-Methyl-2-hepten



3,5-Dimethyl-1-octen



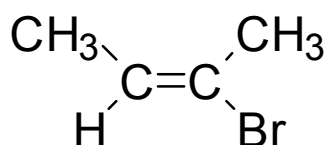
3-Propyl-1,4-pentadien



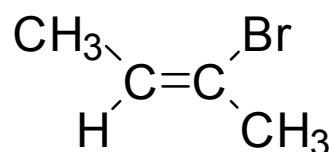
2-Ethenyl-1,3-cyclopentadien

Für den Fall von tri- und tetrasubstituierten Alkenen ist eine besondere Nomenklatur notwendig, um die verschiedenen geometrischen Isomeren zu unterscheiden.

Man benützt dazu die "**Sequenzregel**", nach welcher alle möglichen Substituenten in eine Reihe nach abnehmender Priorität geordnet sind. Dasjenige Isomer, bei welchem die beiden Gruppen höherer Priorität auf derselben Seite der Doppelbindung liegen, wird als (Z)-Isomer, das andere als (E)-Isomer bezeichnet. (Nach der Sequenzregel ist die Reihenfolge nach abnehmender Ordnungszahl des Atoms, als z.B. **Br-** vor **CH₃-** vor **H**)



(E)-2-Brom-2-buten



(Z)-2-Brom-2-buten

Eigenschaften

In ihren physikalischen Eigenschaften ähneln die Alkene sehr stark den Alkanen. Schmelz- und Siedepunkte liegen etwas tiefer als die der entsprechenden Alkane.

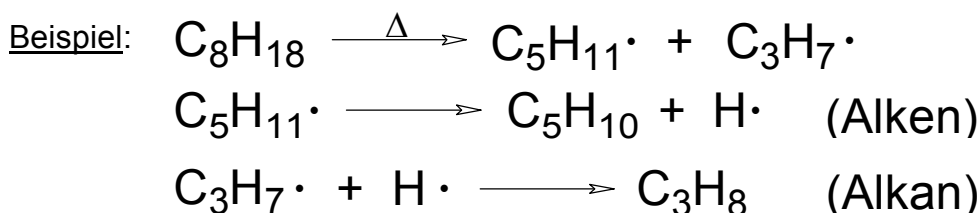
Die Doppelbindung wirkt wie eine Störstelle, an der die Van der Waals-Kräfte nicht wirksam sind.

Ethen und Propen sind Inhalationsnarkotika. Die höheren Alkene sind zudem schleimhautreizend.

Herstellung

Cracken

Die technisch wichtigsten Alkene werden durch verschiedene Crackverfahren hergestellt. Beim thermischen Cracken wird mit Wasserdampf vermisches Rohbenzin in langen Röhren kurzzeitig auf Temperaturen bis 1100°C gebracht. Dabei entstehen durch Spaltung von C-C-Bindungen Radikale, die z.T. durch Wasserstoffabspaltung in Alkene übergehen.



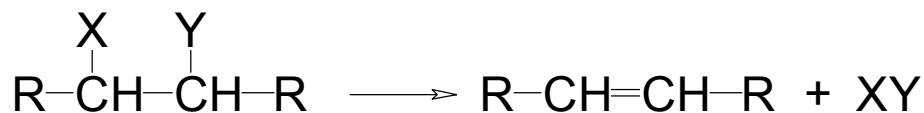
Der Crackvorgang kann nicht so gesteuert werden, dass sich ein einziges Produkt bildet. Durch die Wahl der Ausgangsstoffe und durch die Crackbedingungen kann jedoch die Mengenverteilung beeinflusst werden.

Produkte des thermischen Crackens von Benzin:

Wasserstoff	ca. 1 %
Methan	10-15 %
Ethan	ca. 5 %
Ethen	18-28 %
Propen	15-20 %
C ₄ -KW (gesättigt und ungesättigt)	10-15 %
C ₅ -KW (gesättigt und ungesättigt)	ca. 7 %
Benzen	ca. 5 %
Toluen	ca. 5 %
C ₈ -Aromaten	ca. 5 %
Übriges (Russ, höhere KW)	5-10 %

Elimination

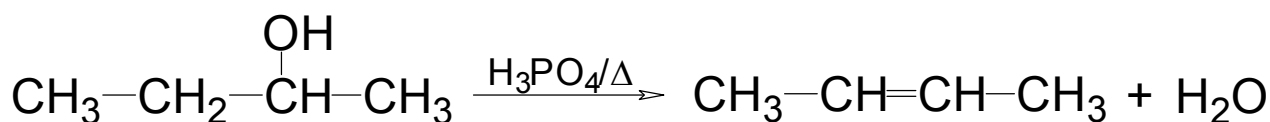
Präparativ geschieht die Einführung der Doppelbindung durch Abspaltung von Atomen aus gesättigten Verbindungen, also durch Elimination.



Als Ausgangsstoffe kommen in erster Linie Halogenalkane oder Alkohole in Frage. Dabei entsteht bevorzugt das am stärksten substituierte Alken (also in der Regel nicht das 1-Alken).

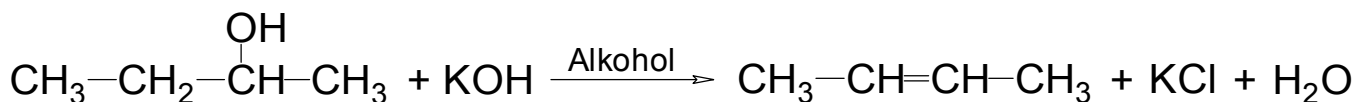
Abspaltung von Wasser aus Alkoholen

Beispiel Dehydratisierung von 2-Butanol



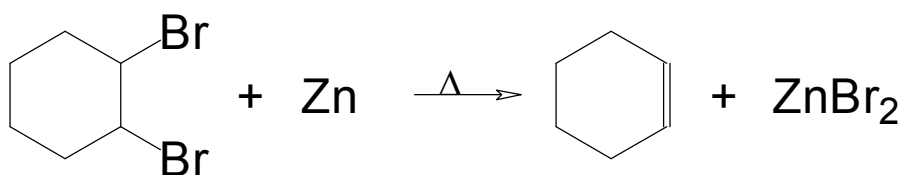
Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenalkanen

Beispiel Elimination von Chlorwasserstoff aus 2-Chlorbutan



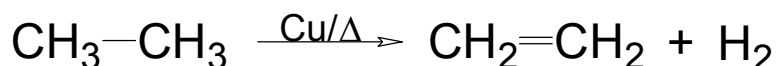
Abspaltung von Halogen aus vicinalen Dihalogenalkanen

Beispiel Elimination von Brom aus 1,2-Dibromcyclohexan



Abspaltung von Wasserstoff aus Alkanen

Beispiel Dehydrierung von Ethan

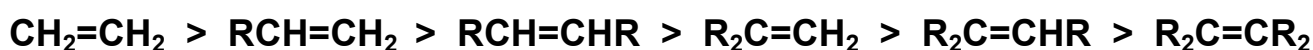


Reaktionen

Addition

Es ist zu erwarten, dass bei den für die Alkene charakteristischen Reaktionen die schwächere π -Bindung der Doppelbindung getrennt wird und dafür zwei neue σ -Bindungen gebildet werden. Alkene sind befähigt, andere Moleküle an die Doppelbindung anzulagern (Addition), wobei aus einer ungesättigten, eine gesättigte Verbindung entsteht.

Die Reaktionsfähigkeit für Additionen nimmt jedoch ab, je mehr Alkylsubstituenten die Doppelbindung besitzt:



Addition von Wasserstoff

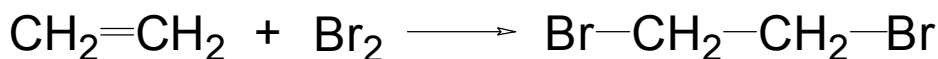
Beispiel Hydrierung von Propen



Addition von Halogenen

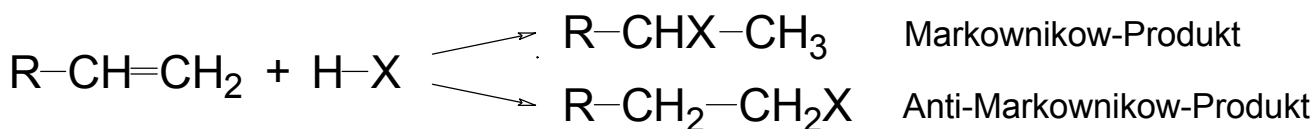
Die Addition von Fluor führt zum Abbau des C-Gerüsts und die Reaktion mit Iod ist aus sterischen Gründen erschwert. Von Bedeutung sind deshalb nur die Chlorierung und die Bromierung (qualitativer Nachweis durch Entfärbung von Bromwasser).

Beispiel Bromierung von Ethen



Addition von Halogenwasserstoff

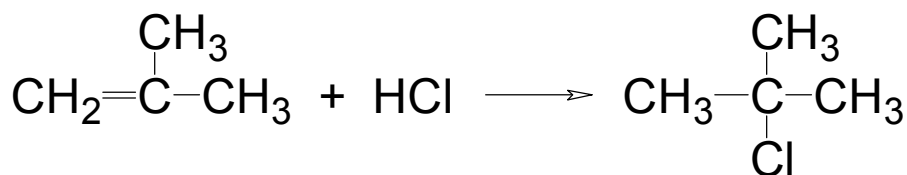
Bei der Addition von Halogenwasserstoff an Alkene, die an der Doppelbindung unsymmetrisch substituiert sind, können im Prinzip zwei verschiedene Produkte entstehen:



Nach der Regel von Markownikow wird das Halogenidion an dasjenige C-Atom addiert, welches mehr Alkylgruppen trägt (Markownikow-Produkt).

(Trägt die Verbindung an den Alkylresten stark polare funktionelle Gruppen oder läuft die Reaktion in Gegenwart von O_2 , entsteht das anti-Markownikow-Produkt.)

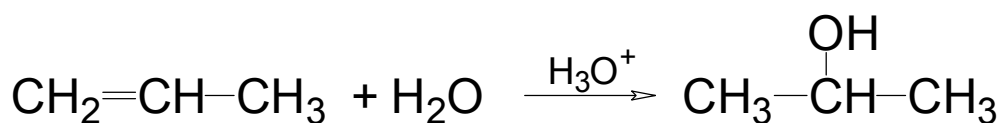
Beispiel Addition von Chlorwasserstoff an Methylpropen



Addition von Wasser

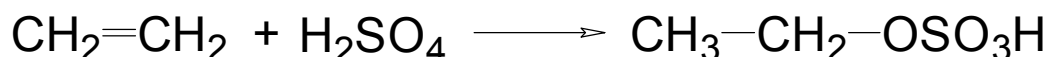
Die Addition von Wasser benötigt die Gegenwart von Säuren und verläuft nach der Markownikow-Regel.

Beispiel Hydratisierung von Propen



Addition von Schwefelsäure

Beispiel Herstellung von Ethansulfonsäure



Addition von Cyanwasserstoff

Die Addition von Cyanwasserstoff verläuft in Gegenwart von Basen und ergibt eine Kettenverlängerung um 1 C-Atom.

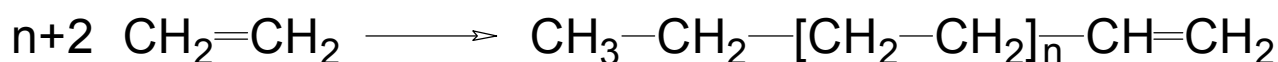
Beispiel Herstellung von Methylpropannitril



Polymerisation

Eine der technisch wichtigsten Umsetzungen der niederen Alkene ist die Verknüpfung zu einem Makromolekül, die durch eine geeignete Startersubstanz in Gang gesetzt wird. Sie liefert gewöhnlich Fadenmoleküle, deren Polymerisationsgrad je nach den angewandten Reaktionsbedingungen sehr verschieden ist.

Beispiel Polyethylen

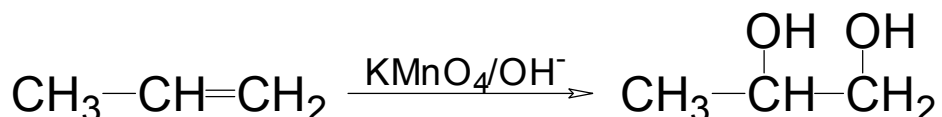


Oxidation

Oxidation mit schwachen Oxidationsmitteln

Die Oxidation mit schwachen Oxidationsmitteln führt zu Glycolen.

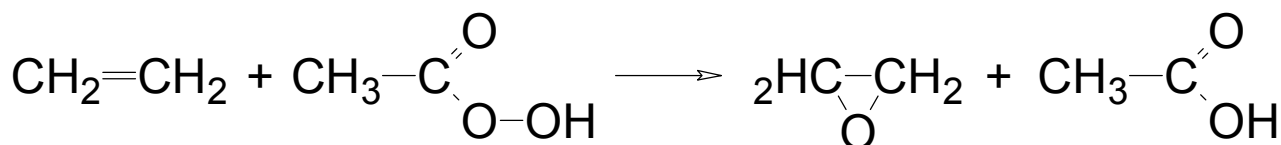
Beispiel Oxidation von Propen mit KMnO_4 in alkalischer Lösung



Oxidation mit Peroxysäuren

Die Oxidation von Alkenen mit Peroxysäuren in hydroxyfreien Lösungsmitteln (ohne OH-Gruppe) liefert isolierbare Epoxide.

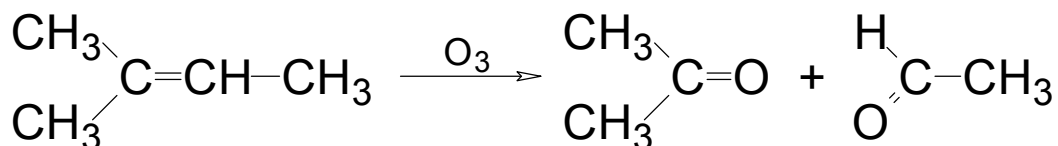
Beispiel Oxidation von Ethen mit Peroxyethansäure



oxidative Spaltung mit Ozon

Eine zur Konstitutionsaufklärung von Alkenen wichtige Reaktion. Die Doppelbindung wird aufgespalten und es entstehen von der Lage der Doppelbindung abhängige Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone), die leicht zu isolieren und zu identifizieren sind.

Beispiel Oxidative Spaltung von 2-Methyl-2-buten



Verwendung

Alkene sind aufgrund ihrer guten Reaktionsfähigkeit Ausgangssubstanzen für zahlreiche Synthesen). Ethen ist einer der wichtigsten Rohstoffe der chemischen Industrie.

Beispiele Kunststoffe (Polymerisate)

Alkohole (→ Aldehyde, → Carbonsäuren)

Halogenalkane

Epoxide (→ Epoxidharze, → Polyester)

Sulfonsäuren (→ Waschaktive Stoffe)

Polyene

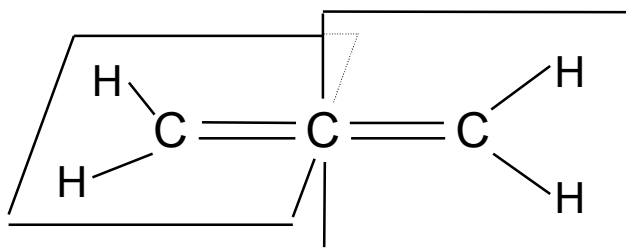
Polyene enthalten mehrere Doppelbindungen.

Für das chemische Verhalten der Polyene ist die gegenseitige Lage der Doppelbindungen massgebend. Man unterscheidet:

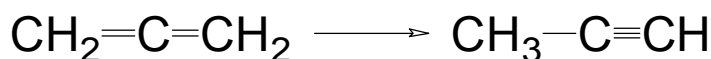
kumulierte Doppelbindungen

Die Doppelbindungen folgen sich unmittelbar.

1,2-Propadien ist der einfachste Vertreter dieses Bindungstyps. Es ist kein planares (ebenes) Molekül: Die beiden Methylgruppen liegen in zwei zueinander senkrecht stehenden Ebenen, wobei das mittlere C-Atom in deren Schnittpunkt liegt.



Wegen den stark vom Tetraedermodell abweichenden Bindungswinkeln ist das Molekül stark gespannt und lagert sich leicht zum Propin um.



konjugierte Doppelbindungen

Die Doppelbindungen sind durch genau eine Einfachbindung getrennt.

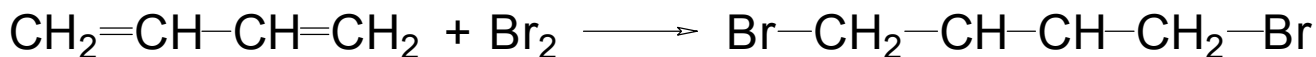
Konjugierte Doppelbindungen stehen miteinander in Wechselwirkung. Dies zeigt sich darin, dass die Einfachbindung zwischen den Doppelbindungen kürzer ist als eine gewöhnliche und dass die freie Drehbarkeit aufgehoben ist (Bildung von Konformeren).

Eine Erklärung dafür findet sich in der **Delokalisation** der π -Bindungen. Die π -Elektronen der Doppelbindungen treten miteinander in Wechselwirkung und bilden Elektronenwolken, die über das ganze konjugierte System verteilt sind (Mesomerie).

Konjugierte Systeme sind stabiler als unkonjugierte mit der gleichen Anzahl Doppelbindungen. Bei Additionsreaktionen an konjugierte Diene erhält man neben den Produkten der gewöhnlichen 1,2-Addition auch 1,4-Additionsprodukte, die oft mengenmässig überwiegen.

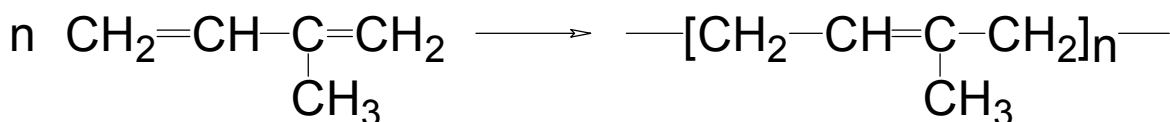
1,4-Addition

Beispiel Addition von Brom an 1,3-Butadien



1,4-Polymerisation

Beispiel Polymerisation von Isopren (Methylbutadien) zu Naturkautschuk



isolierte Doppelbindungen

Die Doppelbindungen sind durch mehr als eine Einfachbindung getrennt.

Isolierte Doppelbindungen beeinflussen einander nicht. Solche Polyene verhalten sich chemisch wie Alkene.