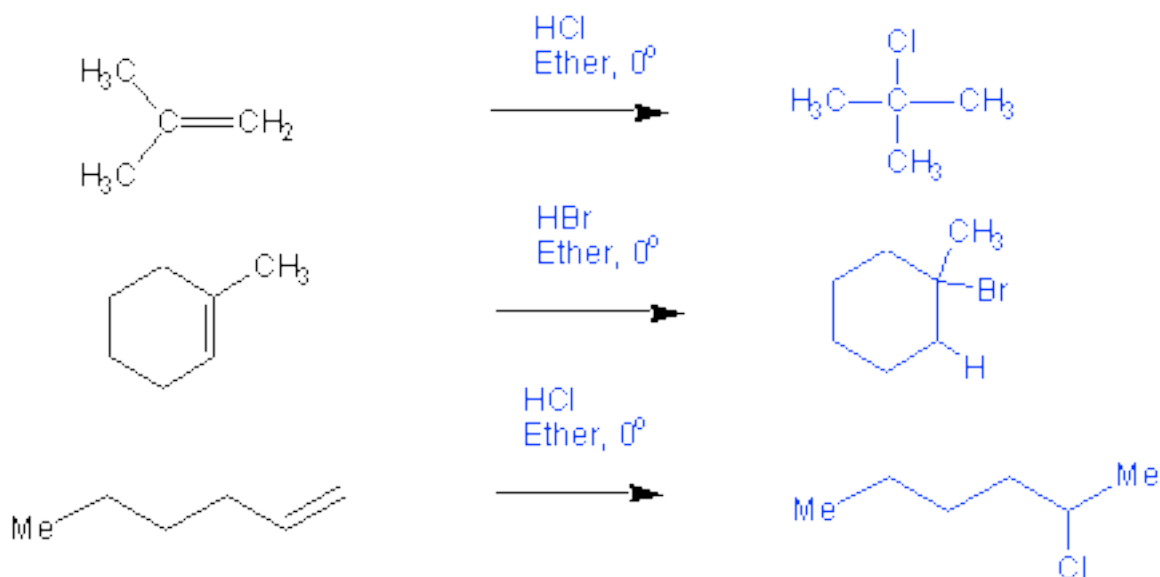


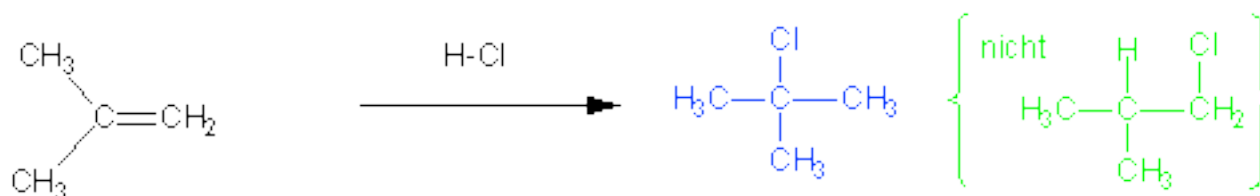
4. Alkene und Alkine : Reaktionen und Darstellung

4.1. Elektrophile Additionen an Alkene ; Regioselektivität

Das Proton einer starken Säure kann sich unter Bildung eines Carbeniumions an eine Doppelbindung addieren. Wenn ein geeignetes Nucleophil vorhanden ist, bildet sich, insbesondere bei tiefen Temperaturen, das Produkt einer **elektrophilen Addition** an die Doppelbindung :

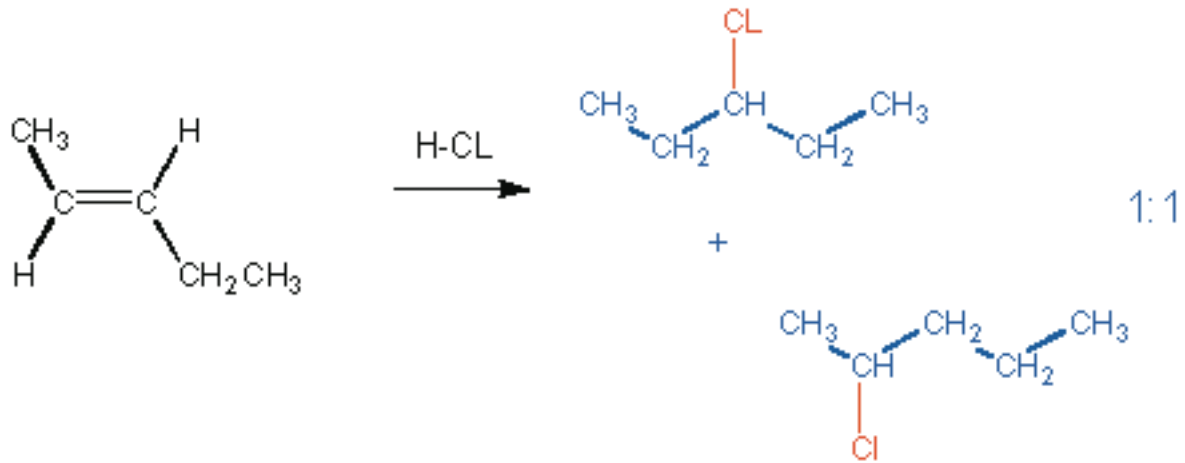


Additionen von HX an unsymmetrische Doppelbindungen sind meistens **regioselektiv**. z.B.:



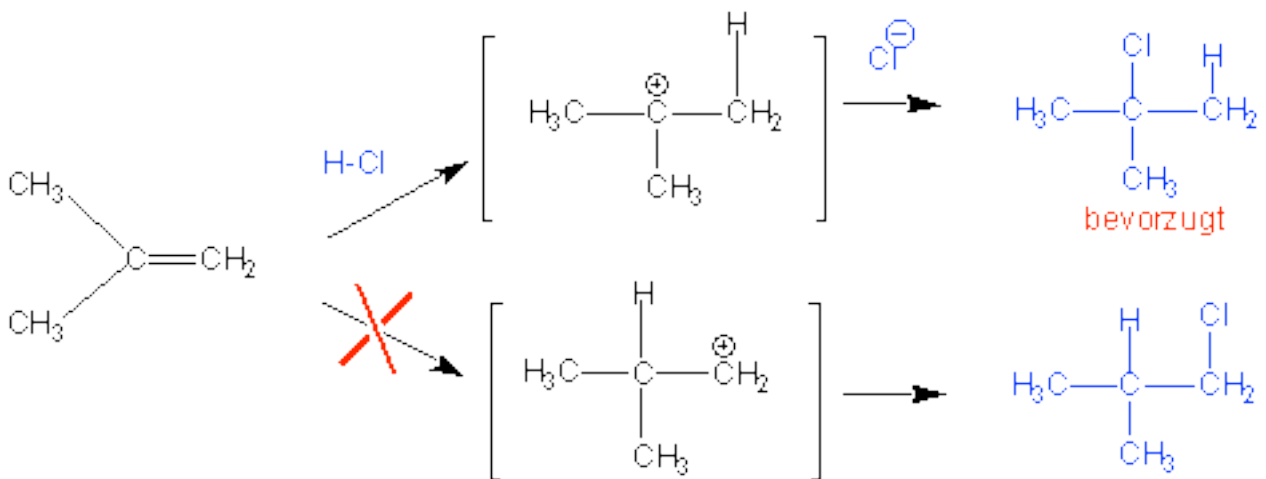
Schon an diesen Beispielen erkennt man, dass, wenn die an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome nicht den gleichen Substitutionsgrad haben, das Proton (Elektrophil) des HX an das weniger substituierte Kohlenstoffatom gebunden wird (to him that hath shall be given !). Dieser Befund ist die **Regel von Markovnikov**.

Für Alkene, die an beiden sp^2 -Kohlenstoffatomen ähnlich substituiert sind, sind Produktgemische zu erwarten :



Wie kann man diese Regel erklären ?

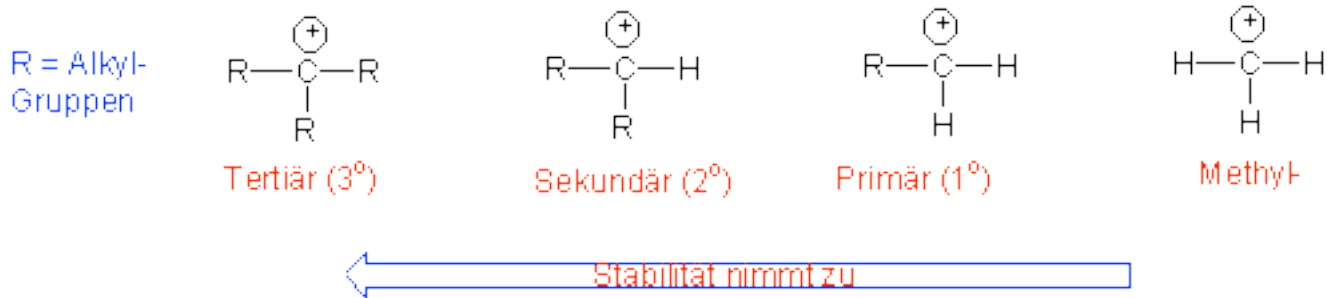
Die Regel kann mit Hilfe unserer Kenntnisse über den Mechanismus der elektrophilen Addition von H^+ an Alkene und der relativen Stabilität der so gebildeten Carbeniumionen erklärt werden . z.B.:



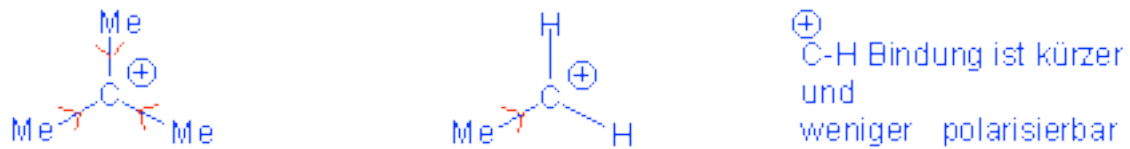
Im ersten Schritt greift das π -System das Proton unter Bildung eines Carbeniumions an. Die Regiochemie der Reaktion wird von diesem Schritt bestimmt, denn wenn das Carbeniumion erst gebildet ist, erfolgt der Abfang durch Cl^- schnell.

4.2 Die Stabilität von Carbenium-Ionen

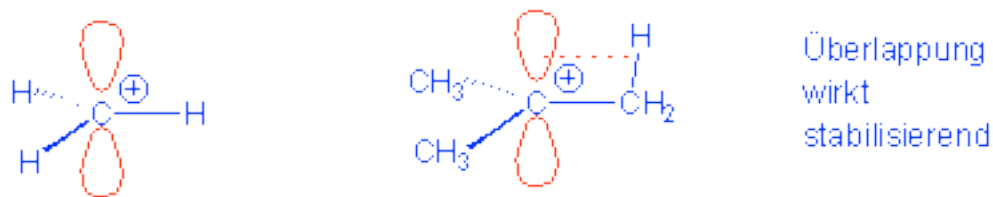
Messungen in der Gasphase zeigen, dass die Stabilität von Carbenium-Ionen mit zunehmender Alkylsubstitution zunimmt :



Die Stabilisierung kann auf die induktiven Effekte der Alkylgruppen,

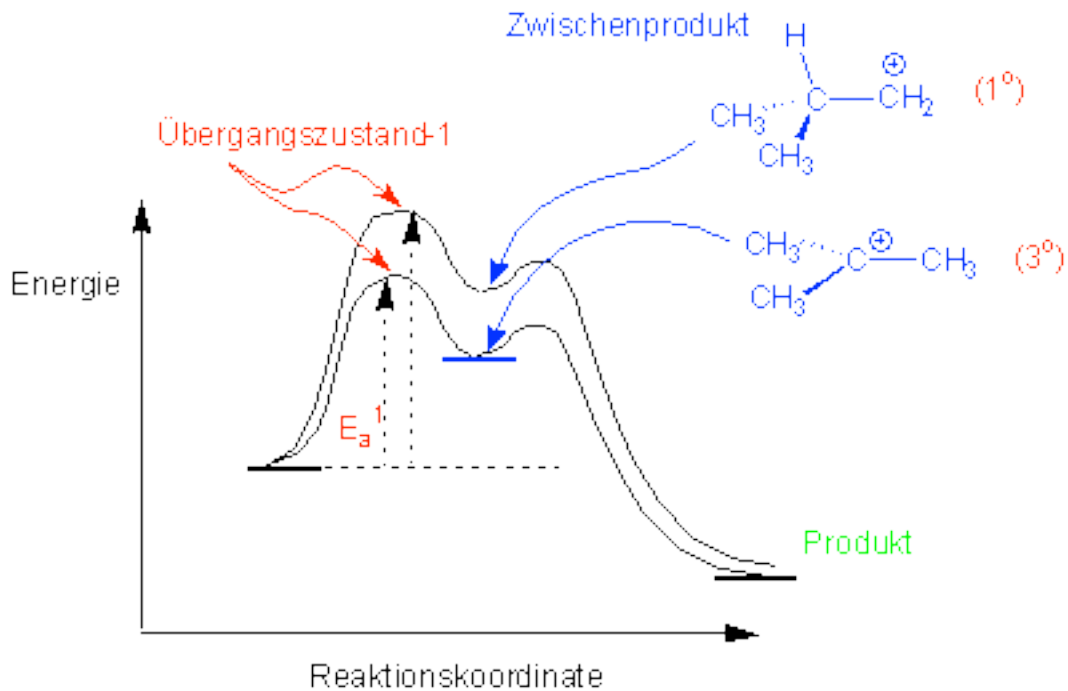


aber auch auf die **Hyperkonjugation** zurückgeführt werden :



Hyperkonjugation beruht im wesentlichen auf dem Elektronenschub eines Alkylsubstituenten zu einem elektronenarmen Zentrum. Aufgrund dieser Wirkung gilt die Alkylgruppe als "elektronenliefernd" und kann benachbarte positive Ladungen stabilisieren.

Wenn wir die Hydrochlorierung von 2-Methylpropen betrachten, können die beiden denkbaren Wege der Addition in einem Energiediagramm abgebildet werden :

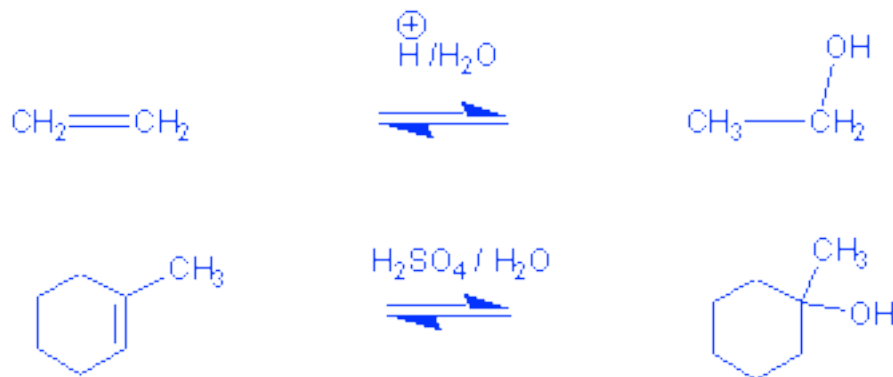


Der Übergangszustand-1 (TS1), der zum energetisch ungünstigeren primären Carbokation führt, liegt energetisch höher als der Übergangszustand 2 (TS2), der zum tertiären Carbokation führt, d.h. die zweite Variante sollte schneller ablaufen.

Für Alkene wie 2-Penten sind Produktgemische zu erwarten, weil Carbeniumionen vergleichbarer Stabilität gebildet werden.

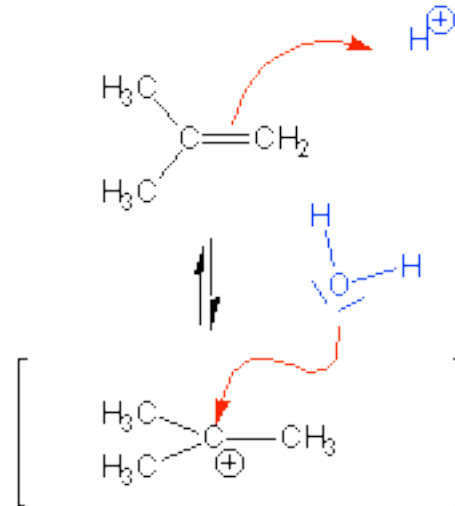
4.3 Elektrophile Hydratisierung von Alkenen

Wenn man ein Alken einer wässrigen Lösung einer Säure aussetzt, die ein schwach nucleophiles Gegenion besitzt, wie z.B. H_2SO_4 , übernimmt das Wasser die Rolle des abfangenden Nucleophils. Insgesamt werden so die Bestandteile des Wassers addiert . z.B.:

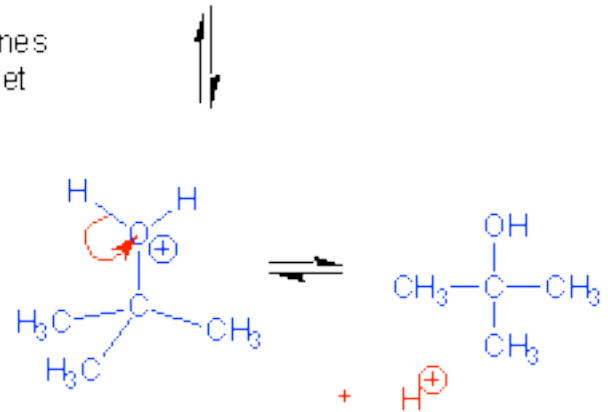


Mechanismus :

Die π -Elektronen greifen das Proton an



Das Wassermolekül übernimmt die Rolle eines Nucleophils (freies Elektronenpaar) und bildet eine neue C-O σ -Bindung am elektrophilen Kohlenstoffzentrum.



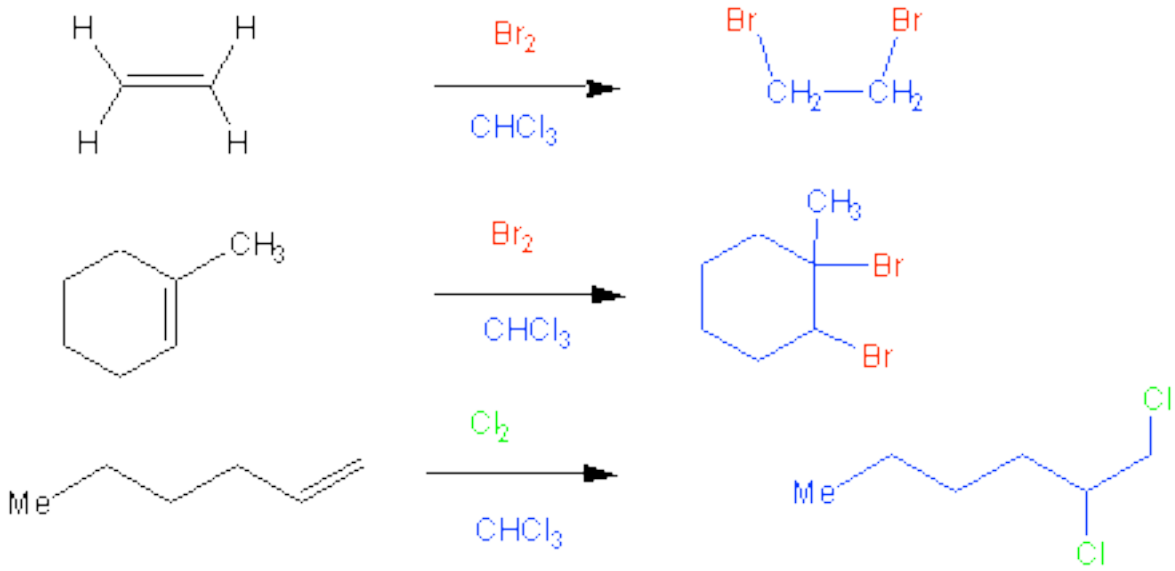
Der Sauerstoff gibt ein **Proton** ab und das führt wieder zu einem neutralen Molekül

In Gegenwart einer Säure etabliert sich jedoch ein Gleichgewicht zwischen Alkoholen und Alkenen. Dieses Gleichgewicht kann nach beiden Seiten verschoben werden, zum Alken (Dehydratisierung) oder zum Alkohol (Hydratisierung). Bei tieferen Temperaturen, wenn ein grosser Überschuss an Wasser vorhanden ist, ist der Alkohol **normalerweise** das überwiegende Produkt.

Jährlich werden über 300,000 Tonnen Ethanol in den USA durch die Hydratisierung von Ethylen produziert (andere Verfahren!).

4.4 Halogen-Addition an Alkene

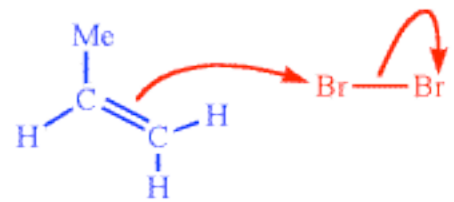
Halogene wie Chlor, Brom und Jod sind auch elektrophile Reagenzien, die sich an eine Doppelbindung addieren können, und dabei eine vicinale Dihalogenide liefern. z.B.:



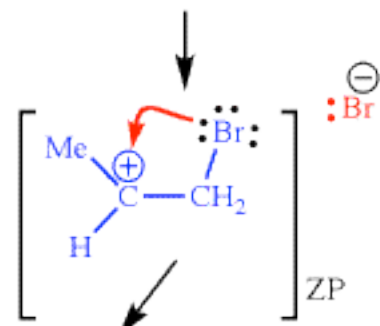
Jährlich werden über 5 Millionen Tonnen 1,2-Dichlorethan hergestellt. Es wird als Lösungsmittel verwendet und für die Darstellung von Polyvinylchlorid (PVC) gebraucht.

Mechanismus :

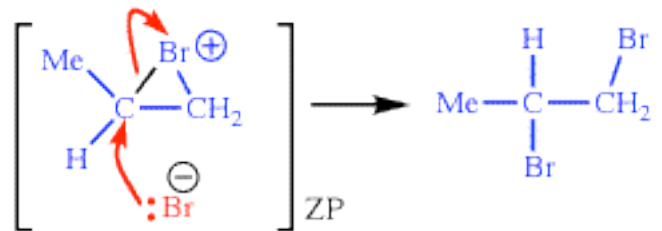
Die π -Elektronen in der Doppelbindung greifen das Brom an. Die C-Br σ -Bindung wird gebildet, und die Br-Br σ -Bindung wird gespalten.



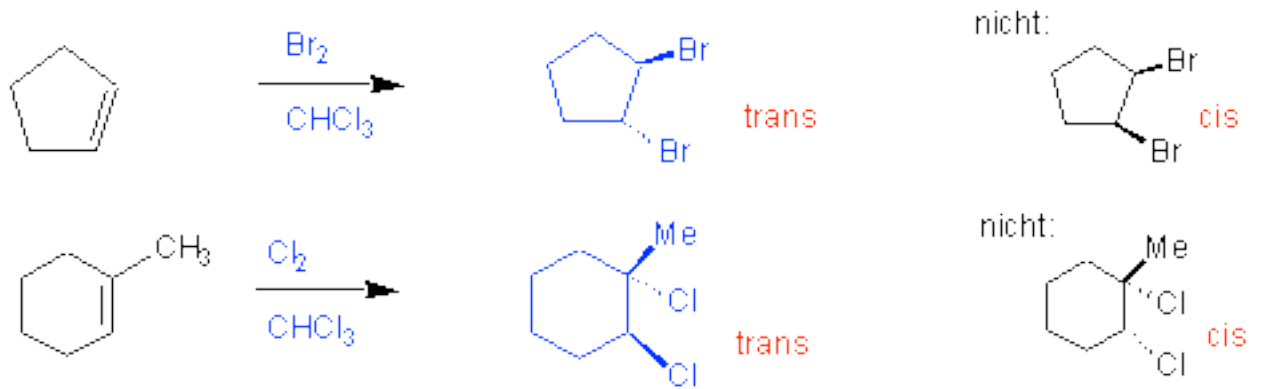
Ein Bromonium-Ion wird als 2. Zwischenprodukt (ZP) gebildet



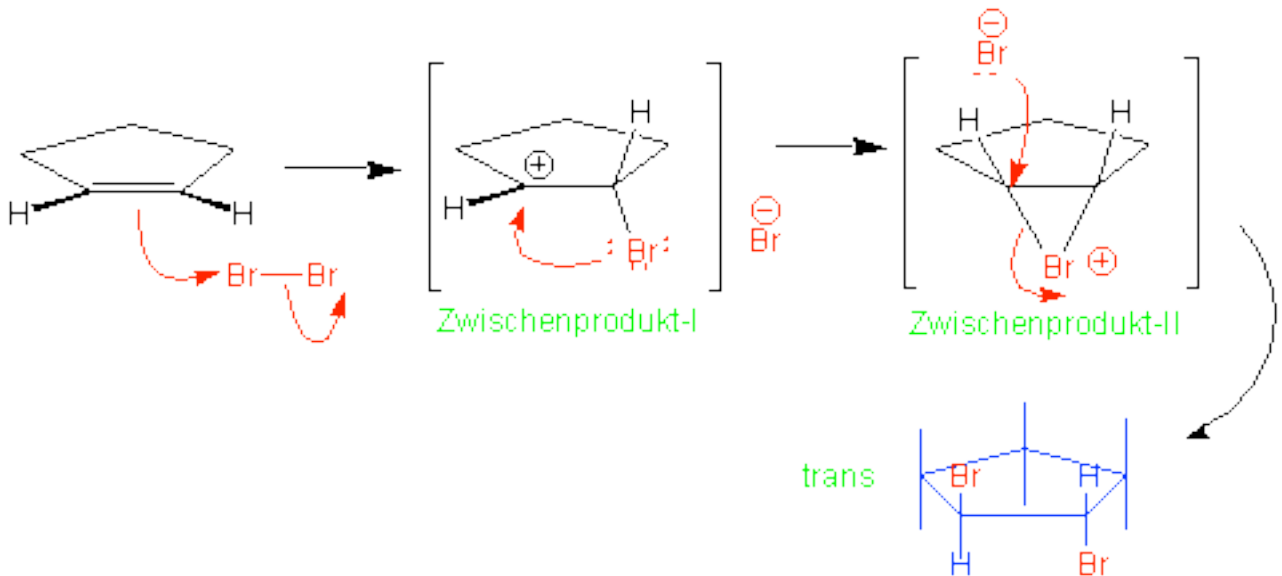
Das Br^- greift das Carbocation an und ergibt das neutrale Endprodukt.



Dieser Mechanismus kann den beobachteten stereochemischen Verlauf solcher Reaktionen erklären, z.B.:



Ausserdem zeigen andere Erfahrungen, dass ein elektronegatives Halogenatom mit dem benachbarten, positiv geladenen Kohlenstoff leicht in Wechselwirkung tritt, so dass ein cyclisches **Halogenonium-Ion** entsteht :

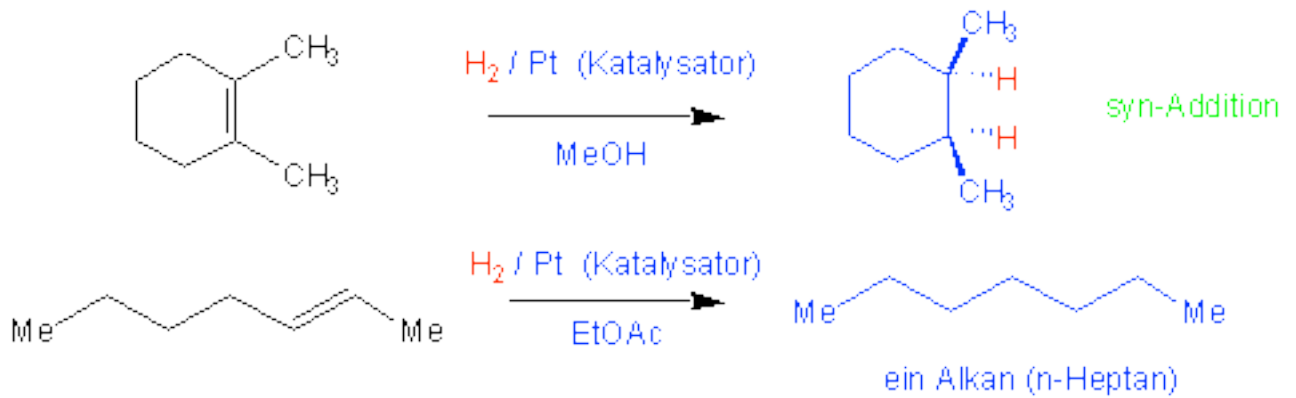


Nun kann im zweiten Schritt die Addition nur von der dem Bromatom **entgegengesetzten Seite** (vgl. [S_N2-Reaktion](#) später) her folgen, so dass allein das *anti*-Produkt gebildet werden kann.

4.5 Weitere wichtige Additionsreaktionen an Alkene

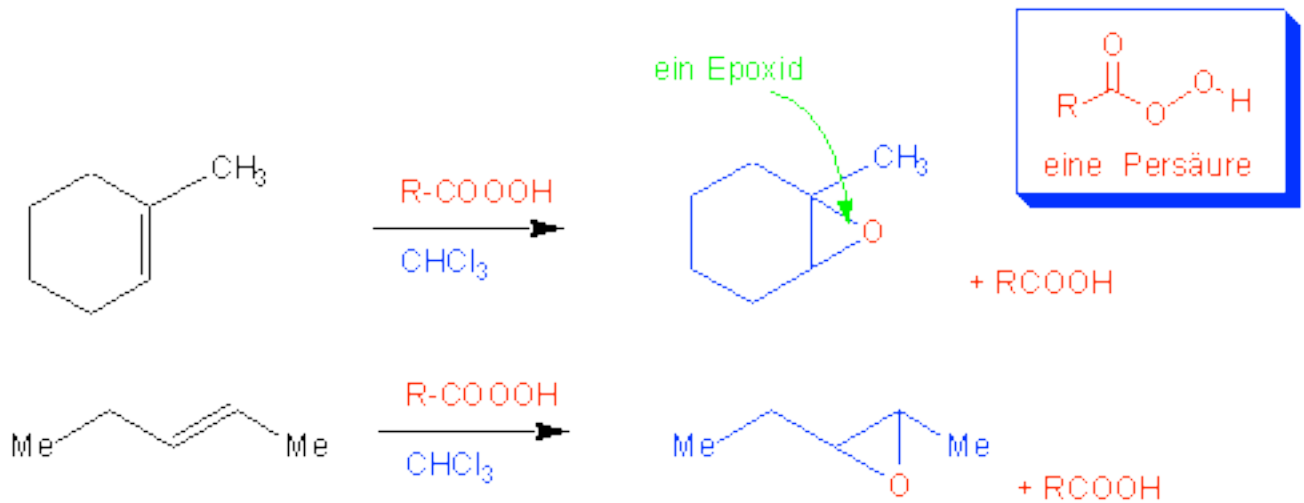
i) Hydrierung (Reduktion)

Die Addition von Wasserstoff an Doppelbindungen verläuft ziemlich stark exotherm. Aber nur bei Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren (Pd, Pt oder Ni z.B.) ist die Hydrierung möglich. Die Ausbeuten sind meist nahezu quantitativ. Die beiden Wasserstoffatome werden in den weitaus meisten Fällen von derselben Seite des Substrates addiert (**syn-Addition**) :



ii) Epoxidierung (Oxidation)

Oxirane (Epoxide) können durch die Reaktion von Alkenen mit Persäuren gewonnen werden. z.B.:

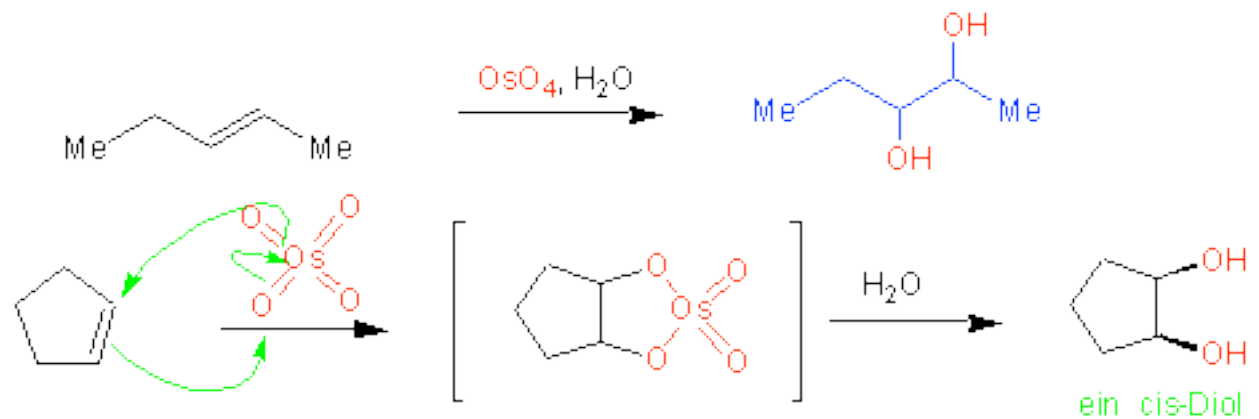


(Vorsicht-Aminogruppen und Thiogruppen werden auch mit Persäuren leicht oxidiert).

Die Behandlung von Epoxide mit Wasser und Säure-oder Basenkatalyse führt unter Ringöffnung zu vicinal Diolen (vgl. später).

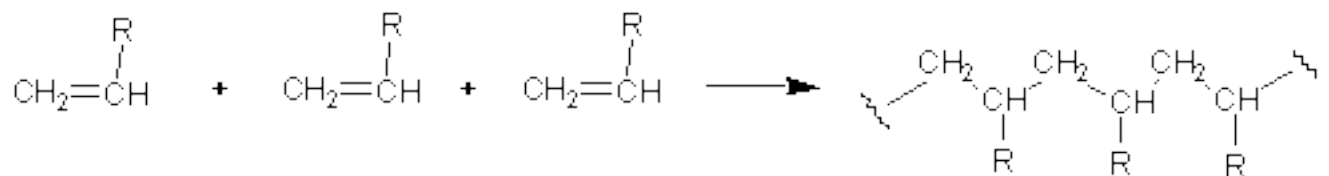
iii) Oxidation mit Osmiumtetroxid

OsO_4 reagiert unter neutralen Bedingungen mit Alkenen unter Bildung der entsprechenden vicinalen *syn-Diole*, z.B.:



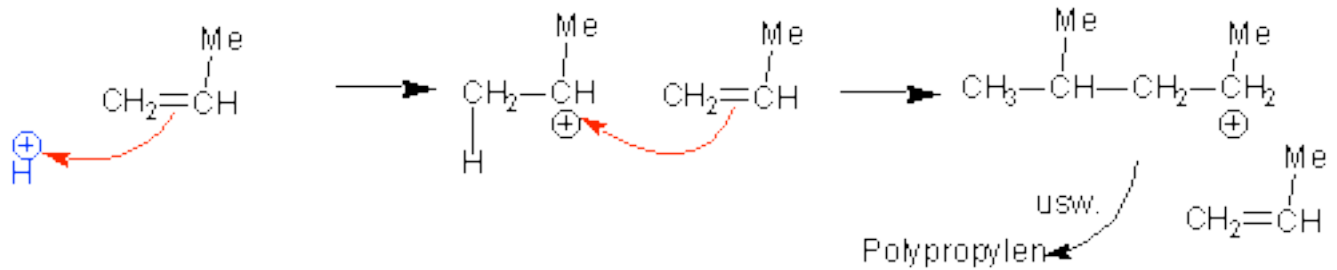
4.6 Polymerisation von Alkenen

Alkene können unter geeigneten Bedingungen mit ihresgleichen reagieren, wobei die ungesättigten Zentren des Alken-Monomeren unter Bildung von Dimeren, Trimeren, **Oligomeren** und schliesslich **Polymeren** verbunden werden. Solche Prozessen sind von grosser industrieller Bedeutung : z.B.



Monomer		Polymer
Ethen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylen
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	(Polyvinylchlorid) PVC
Tetrafluorethen	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Teflon
Phenylethen (Styrol)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Polystyrol
Propennitril (Acrylnitril)	$\text{CH}_2=\overset{\text{CN}}{\text{CH}}$	Orlon
Methyl-2-methyl- propenoat (Methylmethacrylat)	$\text{CH}_2=\overset{\text{Me}}{\text{C}}-\text{COOMe}$	Plexiglas (Perspex)

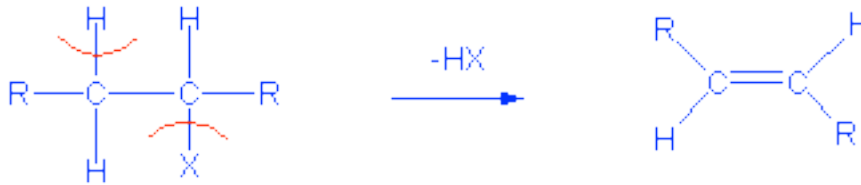
Säurekatalysierte Polymerisationen werden mit H_2SO_4 , HF oder BF_3 als Initiatoren durchgeführt. Da Kationen als Intermediate auftreten, werden sie kationische Polymerisationen genannt :



Andere häufig gebrauchte Methoden sind radikalische, anionische und metallkatalysierte Polymerisationen.

4.7 Herstellung von Alkenen

Die allgemeinste Methode zur Darstellung von Alkenen ist durch **Eliminierung**:

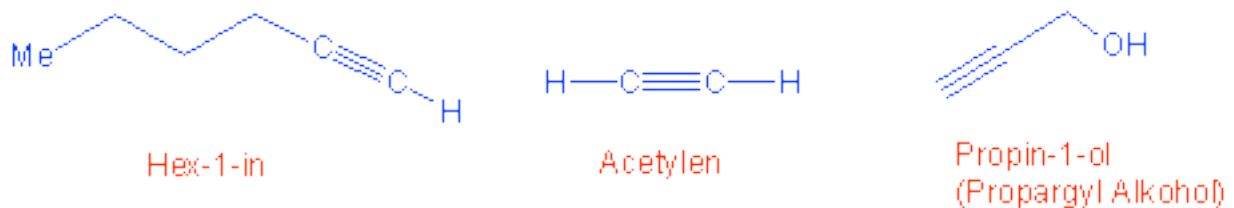


z.B. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Tos}$

Wird später im Detail behandelt (Kapitel [8](#), [9](#) und [13](#)).

4.8 Alkine

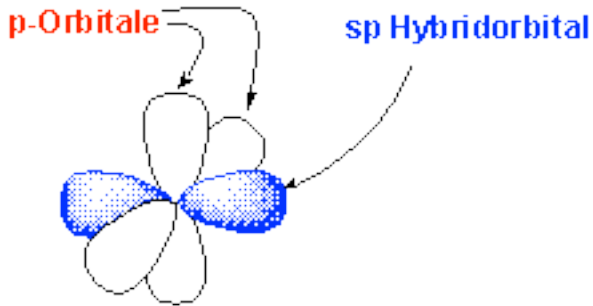
Nomenklatur: Die IUPAC-Regeln zur Benennung von Alkenen werden auch auf Alkine angewandt, wobei die Endung **-in** die Endung **-en** der Alkene ersetzt:



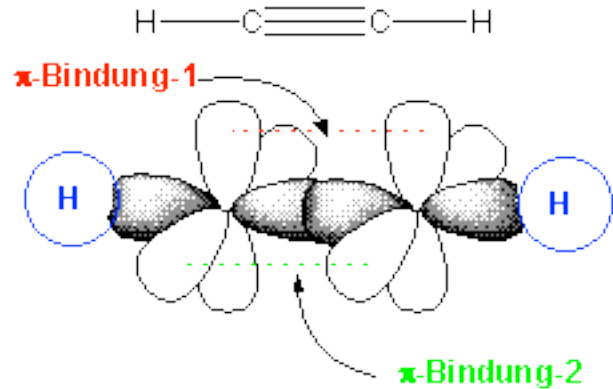
Alkine der allgemeinen Struktur $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ heißen *terminal* Alkine, wogegen solche der allgemeinen Struktur $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ als *interne* Alkine bezeichnet werden.

Struktur und Bindung

Die Kohlenstoffatome sind sp -hybridisiert, und die vier einfach besetzten p-Orbitale bilden zwei zueinander senkrecht stehende π -Bindungen:

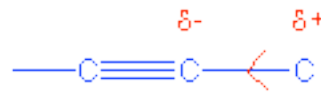
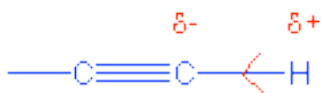


sp hybridisiertes C-Atom



Reaktivität

Da beide Kohlenstoffatome des Ethins sp-hybridisiert sind, ist seine Struktur linear. Der hohe s-Charakter der Hybridorbitale und die damit verbundene höhere Elektronendichte am Kohlenstoff führt zur Ausbildung von Dipolmomenten, wenn es sich nicht um ein symmetrisches Alkin handelt :



Aus demselben Grund sind terminale Alkine acider als die entsprechenden Alkene oder Alkane:



Es zeigt sich, dass dieser Effekt präparativ nützlich ist, weil zahlreiche starke Basen benutzt werden können, um ein terminales Alkin zum entsprechenden Alkynyl-Anion zu deprotonieren. Das Alkynyl-Anion ist ein gutes Nucleophil und kann in zahlreichen **Substitutions-Reaktionen** ([Kapitel 8.3 ff](#)) eingesetzt werden.