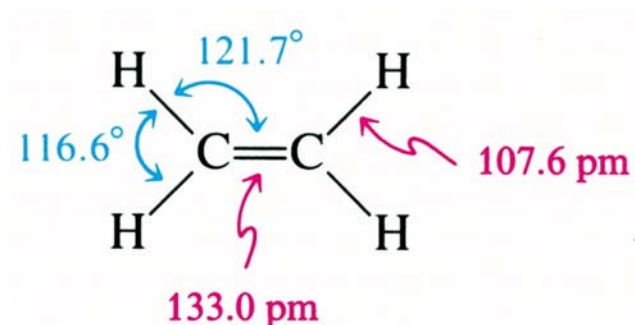


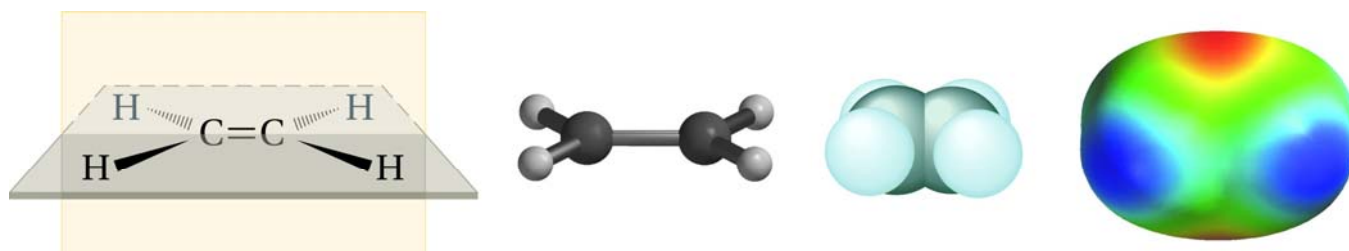
11. Alkene; Eliminierung und Addition an die C-C-Doppelbindung

11.1. Struktur, Nomenklatur



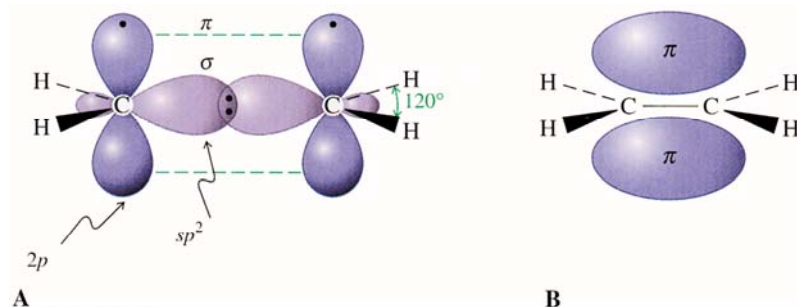
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-11-01

Abb. 11-1 Molekülstruktur von Ethen.



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-03-001

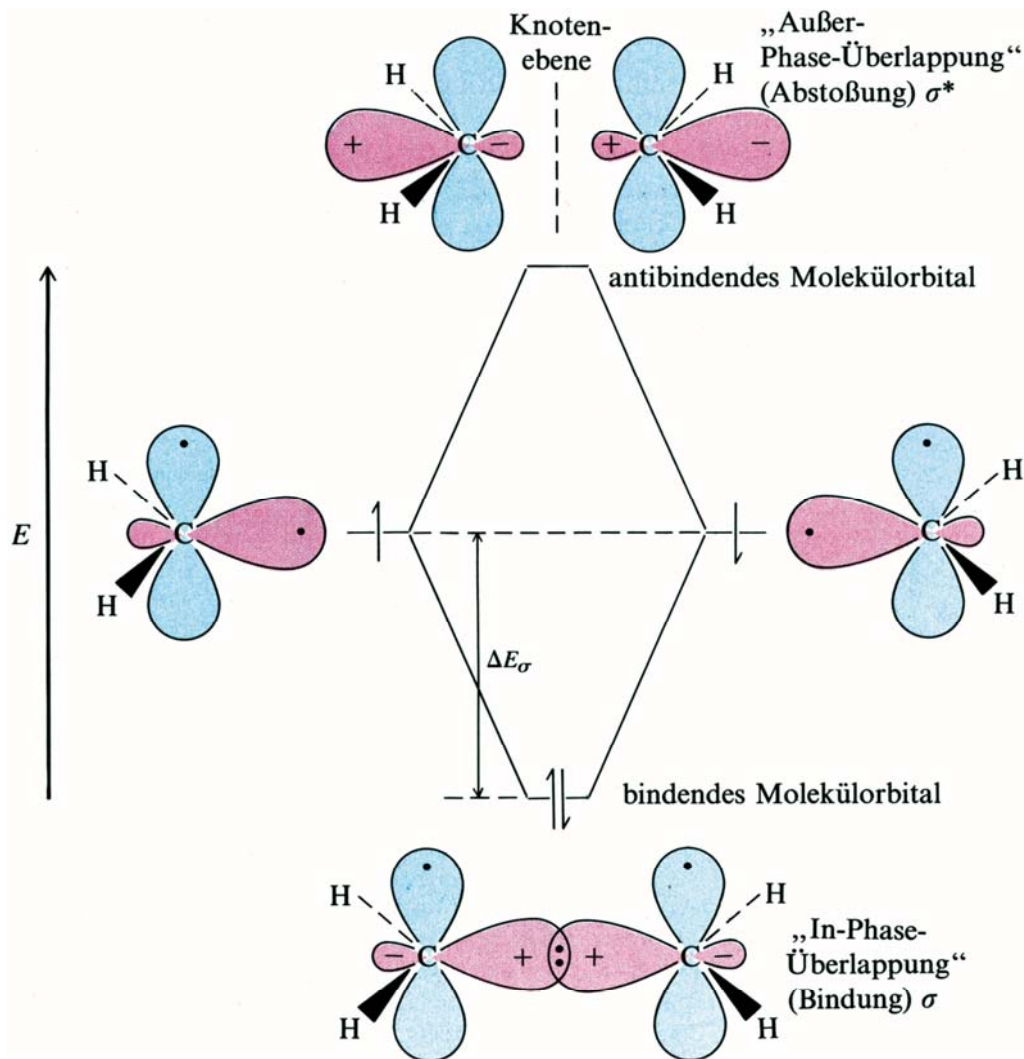
Abb. 3.1. Vier Ethenmodelle: Keilstrichformel, Kugel-Stab-Modell und Kalottenmodell zeigen, dass die vier mit einer C=C-Doppelbindung verknüpften Atome in einer Ebene liegen. Das Elektronendichtemodell gibt die Elektronendichte (rot) ober- und unterhalb der Ebene, die von den Kohlenstoff- und Wasserstoffkernen aufgespannt wird, wieder.



A
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-11-02

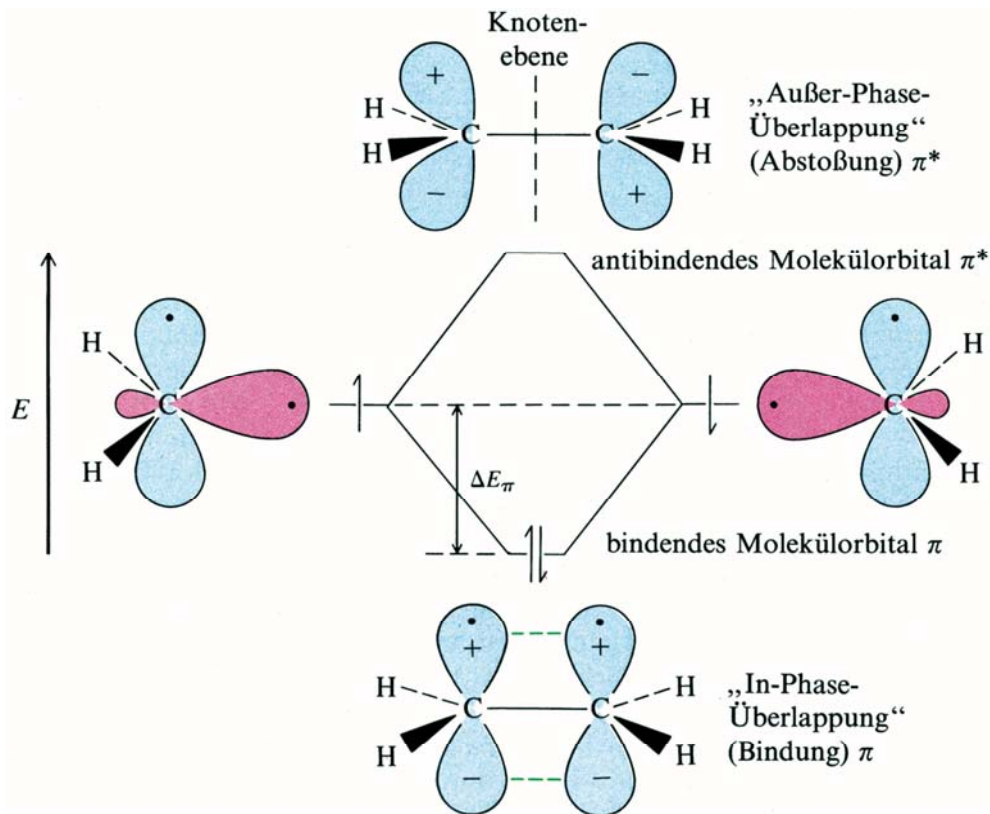
B

Abb. 11-2 Molekülorbitale (A) des Ethens. Die aus der Überlappung zweier sp^2 -Orbitale gebildete C—C-Bindung wird als σ -Bindung bezeichnet. Die beiden zur Molekülebene senkrecht stehenden p -Orbitale überlappen unter Bildung der zusätzlichen π -Bindung. Zur Verdeutlichung wurde diese Überlappung durch die durchbrochenen grünen Linien dargestellt, wobei die Orbitallappen voneinander entfernt sind. Eine andere Art der Darstellung der π -Bindung ist in (B) wiedergegeben. Hier befindet sich die " π -Elektronenwolke" oberhalb und unterhalb der Molekülebene.



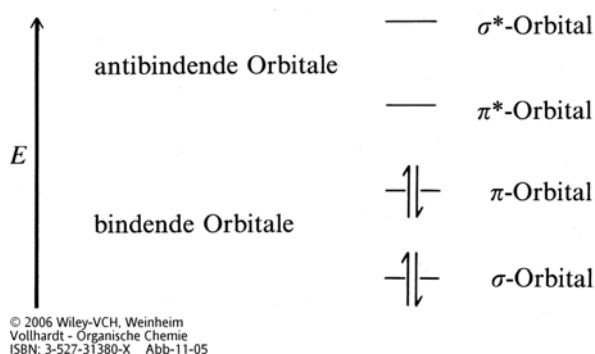
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Vollhardt - Organische Chemie
 ISBN: 3-527-31380-X Abb-11-03

Abb. 11-3 Die Überlappung zweier sp^2 -Hybridorbitale (mit je einem Elektron) bestimmt die relative Stärke der σ -Bindung von Ethen. Die in-Phase-Wechselwirkung zwischen Bereichen der Wellenfunktion mit *gleichem* Vorzeichen verstärkt die Bindung (vgl. in-Phase-Überlappung von Wellen, Abbildung 1-4B) und führt zu einem *bindenden Molekülorbital*. [Man beachte: Die Vorzeichen entsprechen *nicht* den Ladungen; die +-Bezeichnungen wurden willkürlich gewählt.] Die beiden Elektronen besetzen dieses Orbital und sind mit hoher Wahrscheinlichkeit nahe der Kern-Kern-Verbindungsline lokalisiert. Die das Orbital stabilisierende Energie, ΔE_σ , entspricht der Stärke der σ -Bindung. Die außer-Phase-Wechselwirkung zwischen Bereichen mit *entgegengesetztem* Vorzeichen (vgl. Abbildung 1-4C) führt zu einem unbesetzten *antibindenden Molekülorbital* (als σ^* bezeichnet) mit einer Knotenebene.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-11-04

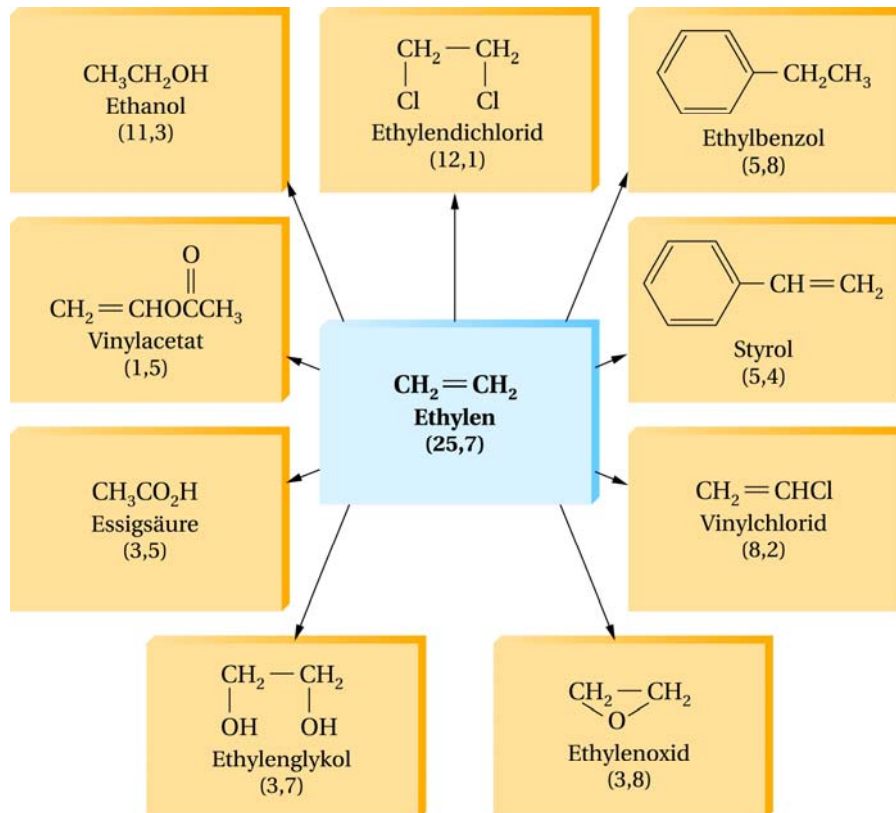
Abb. 11-4 Man vergleiche diese Darstellung der π -Bindungsbildung in Ethen mit der in Abbildung 11-3. Die in-Phase-Wechselwirkung zwischen zwei parallelen p -Orbitalen (mit je einem Elektron) führt zu positiver Überlappung und einem besetzten bindenden π -Orbital. Die Darstellung dieses Orbitals läßt erkennen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kohlenstoffatomen ober- und unterhalb der Molekülebene am größten ist. Da die Überlappung von π -Orbitalen geringer ist als die von σ -Orbitalen, ist die Stabilisierungsenergie ΔE_π kleiner als ΔE_σ . Die π -Bindung ist demzufolge schwächer als die σ -Bindung. Die außer-Phase-Wechselwirkung resultiert im antibindenden Molekülorbital π^* .



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-11-05

Abb. 11-5 Energieniveaus der an einer Doppelbindung beteiligten Molekülorbitale. Die vier Elektronen besetzen nur die bindenden Orbitale.

Bedeutung von Ethen: „die Ethen-Chemie“



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-03-013

Abb. 3.13. Ethylen steht im Mittelpunkt der industriellen Herstellung vieler organischer Chemikalien. Die Zahlen in Klammern geben die aktuellen Produktionsmengen der USA in *Millionen* Tonnen an.

Die E/Z-Nomenklatur bei Alkenen

11.2. Synthese von Alkenen

11.2.1. Eliminierung

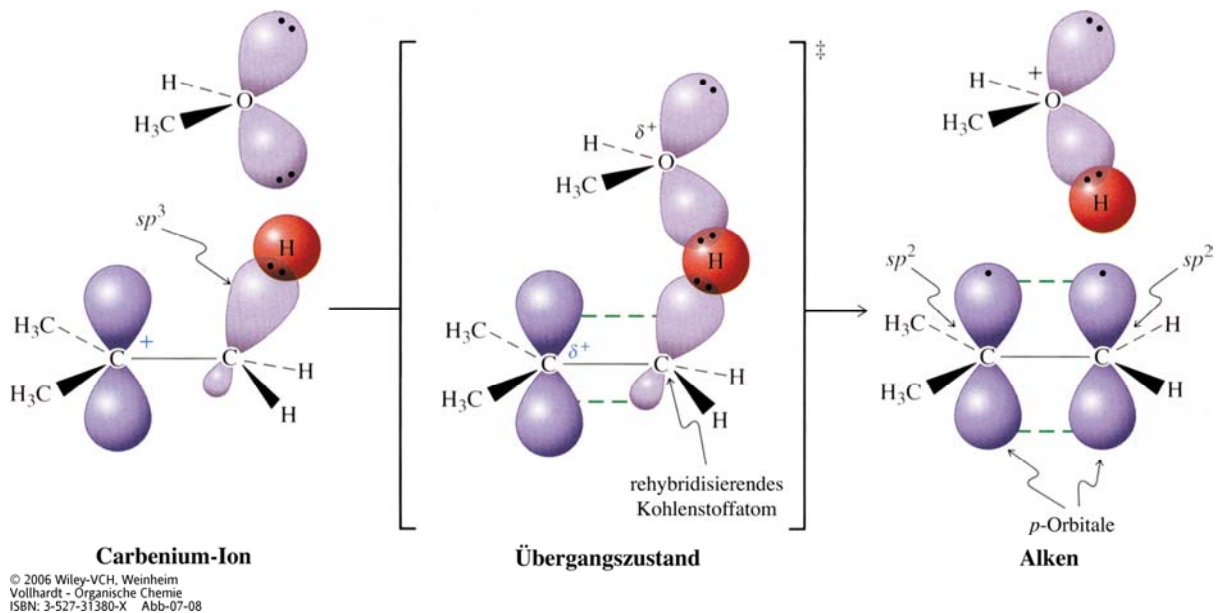
11.2.1.1. Mechanismen: E₁, E₂

Abb. 7-8. B Protonübertragung des 1,1-Dimethylethyl-Kations an das Solvens (Methanol) als Molekülorbital-Schema. Das elektronenreiche Sauerstoffatom von Methanol nähert sich dem aktivierten Wasserstoffatom. Im Übergangszustand ist die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom zu diesem Wasserstoffatom schon teilweise geschlossen, seine Bindung zum Kohlenstoffatom ist teilweise gelöst. Das ursprünglich sp^3 -hybridisierte Orbital, das das Wasserstoffatom band, rehybridisiert zu sp^2 . Das Proton tritt aus und hinterlässt ein Elektronenpaar, das sich über die p -Orbitale verteilt und die neue Doppelbindung herstellt. B

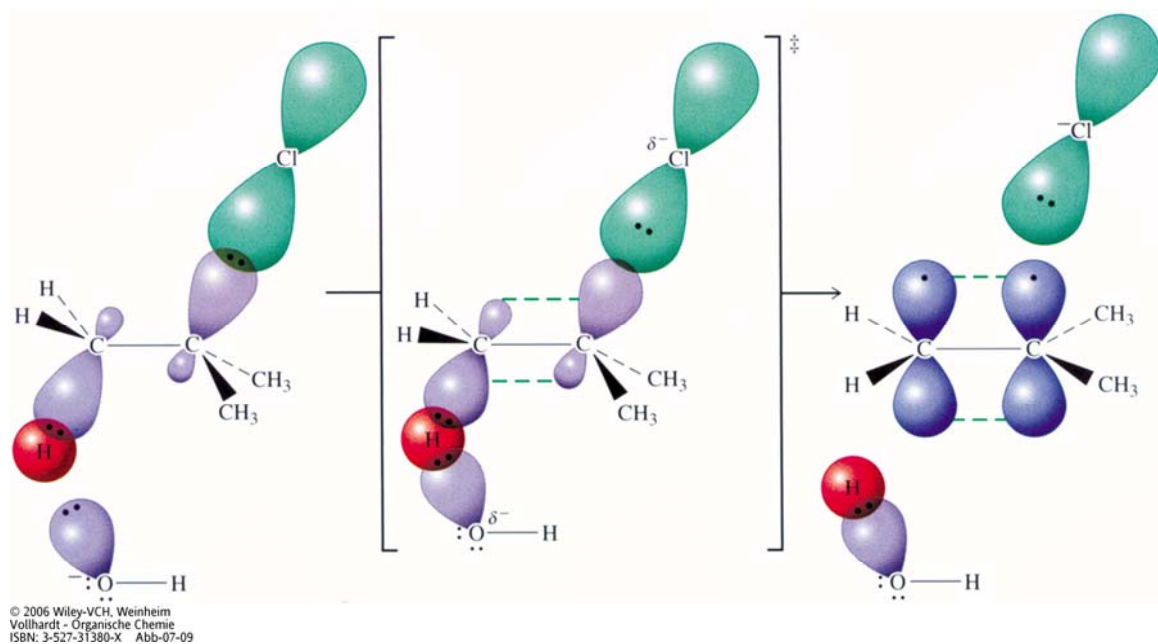


Abb. 7-9 Orbitaldarstellung der E₂-Reaktion von 2-Chlor-2-methylpropan mit dem Hydroxid-Ion.

11.2.1.2. Präparative Anwendungen

11.2.2. weitere Synthesemethoden für Alkene

11.3. Reaktionen

11.3.1. Addition: Mechanismen und präparative Anwendungen

Addition von HX: Regel von Markownikoff

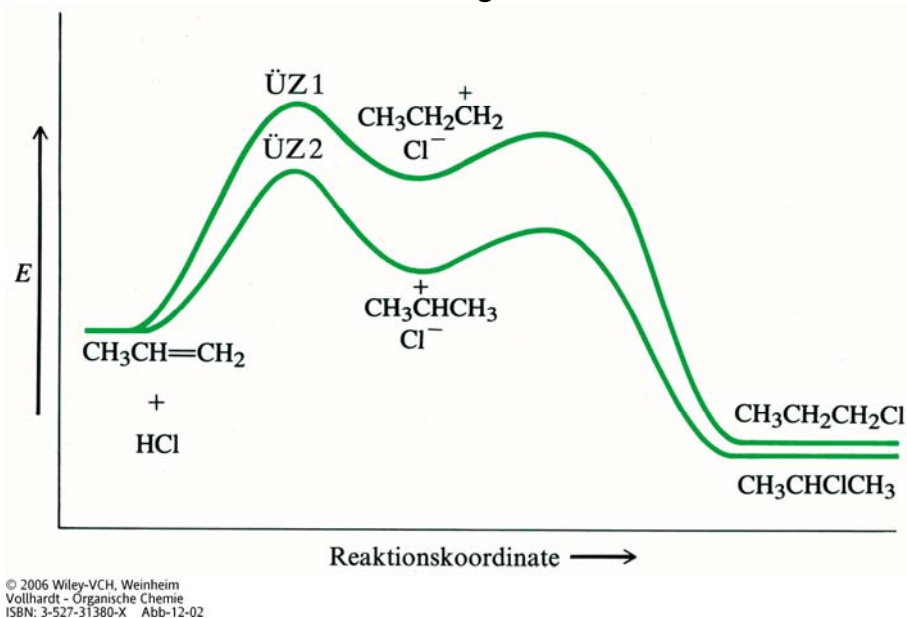


Abb. 12-2 Energiediagramm der beiden denkbaren Wege der Addition von HCl an Propen. Übergangszustand 1 (ÜZ 1), der zum energetisch ungünstigeren primären Propyl-Kation führt, ist weniger wahrscheinlich als der Übergangszustand 2 (ÜZ 2), der zum 1-Methylethyl-Kation (Isopropyl-Kation) führt.

Addition von Brom

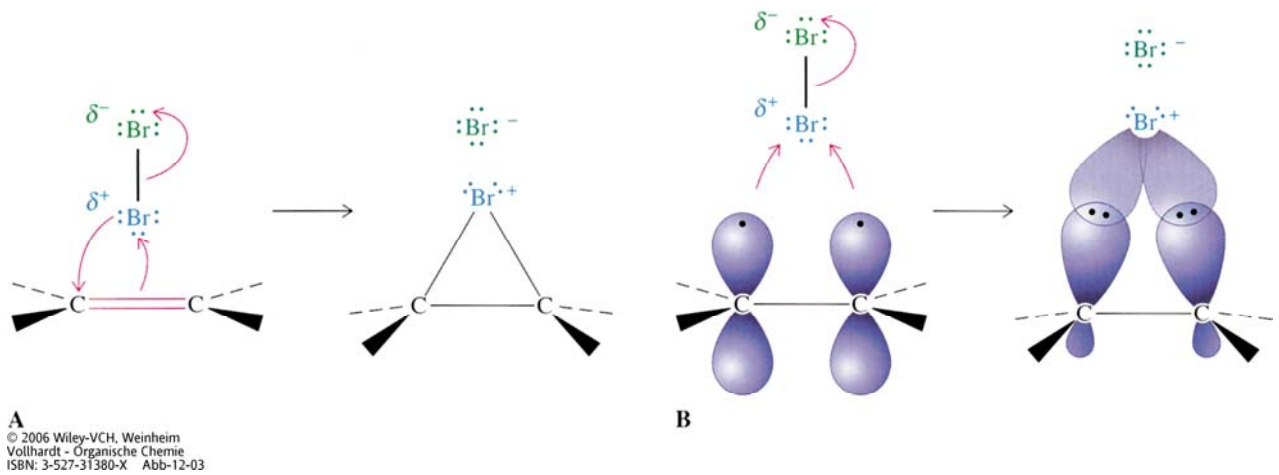
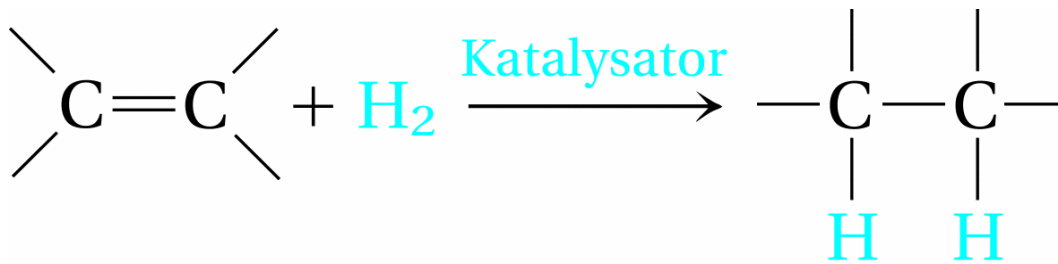


Abb. 12-3 Zur Bildung des cyclischen Bromonium-Ions. A. Valenzstrichformel. Das Alken fungiert als ein Nucleophil, das ein Bromid-Ion des Broms substituiert. Das molekulare Brom verhält sich vereinfacht so, als ob es stark polarisiert wäre, so daß ein Bromatom als Bromid-Anion und das andere als Brom-Kation angesehen werden kann. B. Molekülorbitale bei der Bildung des Bromonium-Ions.

Katalytische Hydrierung



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
 Hart - Organische Chemie
 ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-03-029

11.3.2. Cycloadditionen

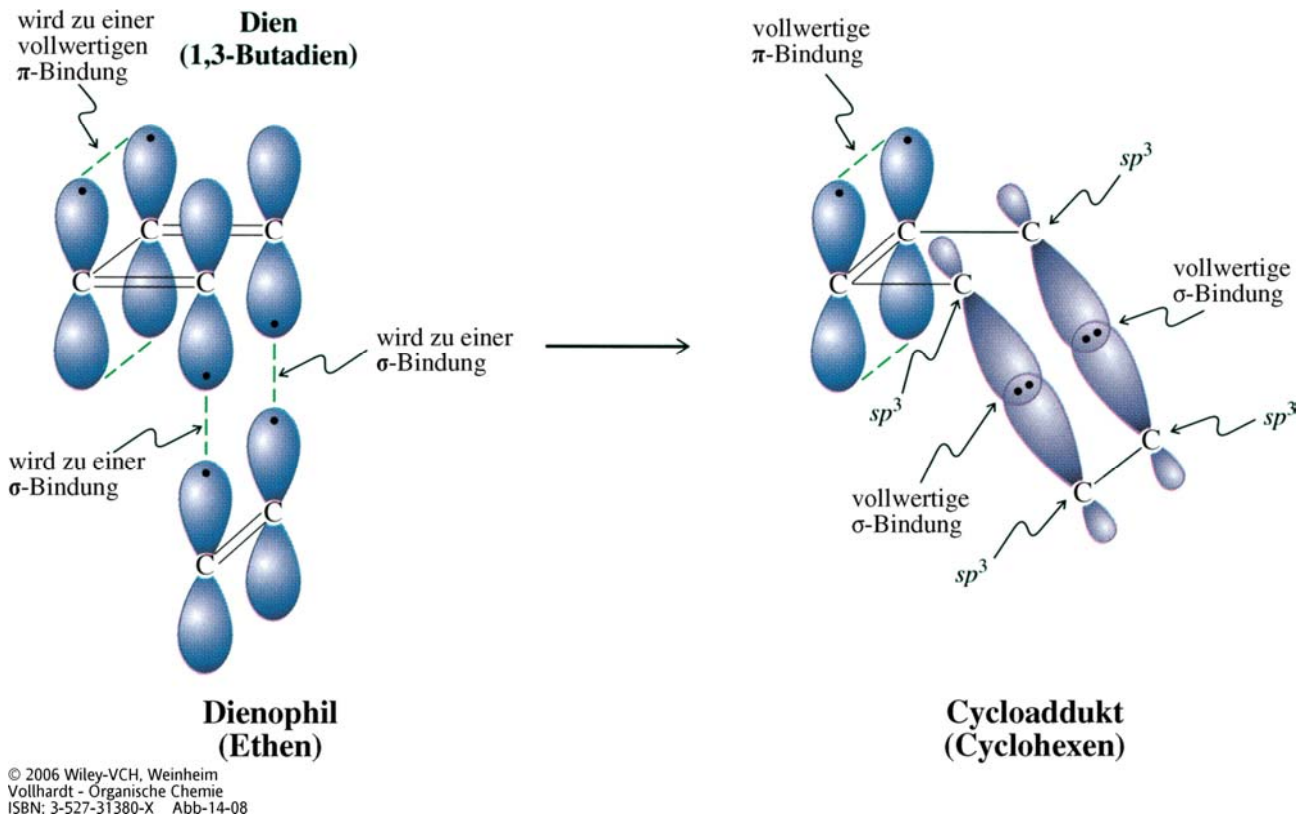
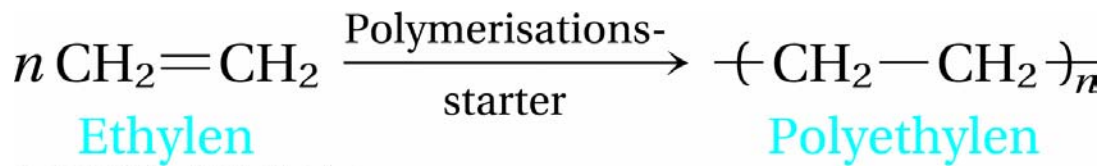


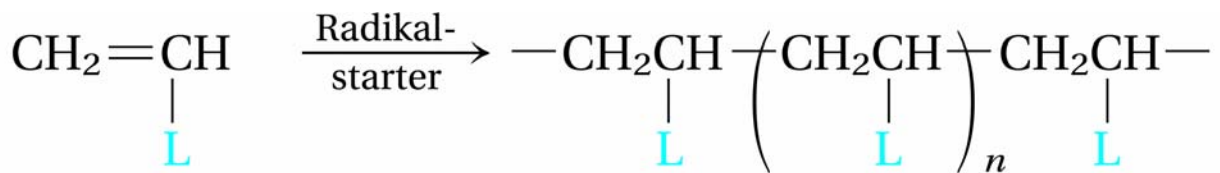
Abb. 14-8 Die an der Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen beteiligten Orbitale. Die beiden p -Orbitale an C 1 und C 4 des 1,3-Butadiens und die beiden p -Orbitale des Ethens gehen eine Wechselwirkung ein. Dabei erfolgt an diesen Kohlenstoffatomen eine Rehybridisierung nach sp^3 , was eine maximale Überlappung der an den gebildeten Einfachbindungen beteiligten Orbitale ermöglicht. Gleichzeitig erfolgt eine Überlappung der p -Orbitale von C 2 und C 3 des Diens unter Ausbildung einer π -Bindung.

11.5. Polymere

Alken-Polymerisation:

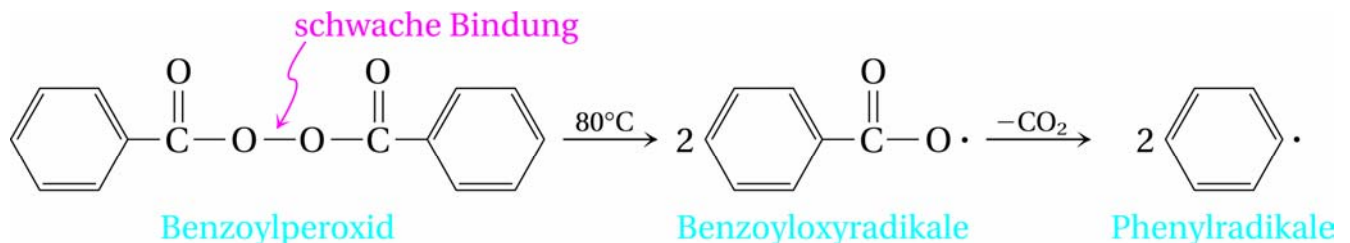


© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-001

Radikalische Polymerisation**Vinylmonomer****Vinylpolymer (oder Additionspolymer)**

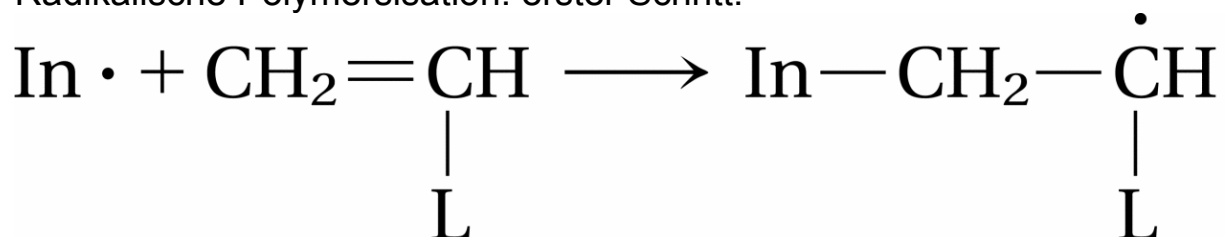
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-003

Ein typischer Radikalstarter:



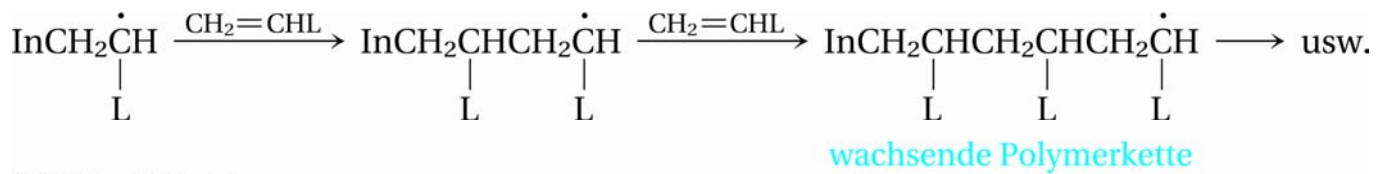
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-004

Radikalische Polymersisation: erster Schritt:

**Monomer****Kohlenstoffradikal**

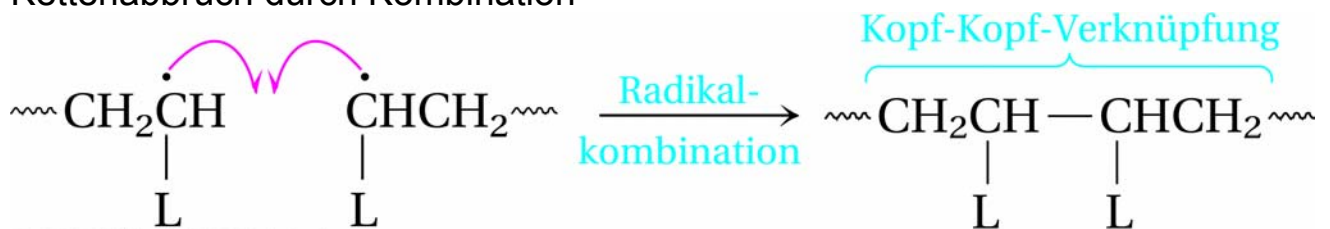
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-005

Fortsetzung der Polymerisation durch wiederholte Addition:



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-006

Kettenabbruch durch Kombination



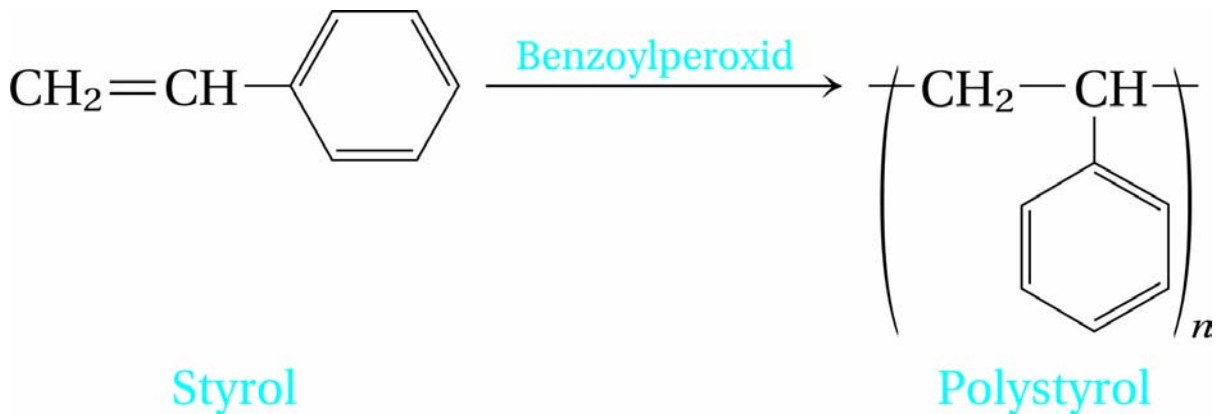
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-007

Kettenabbruch durch Dimerisierung



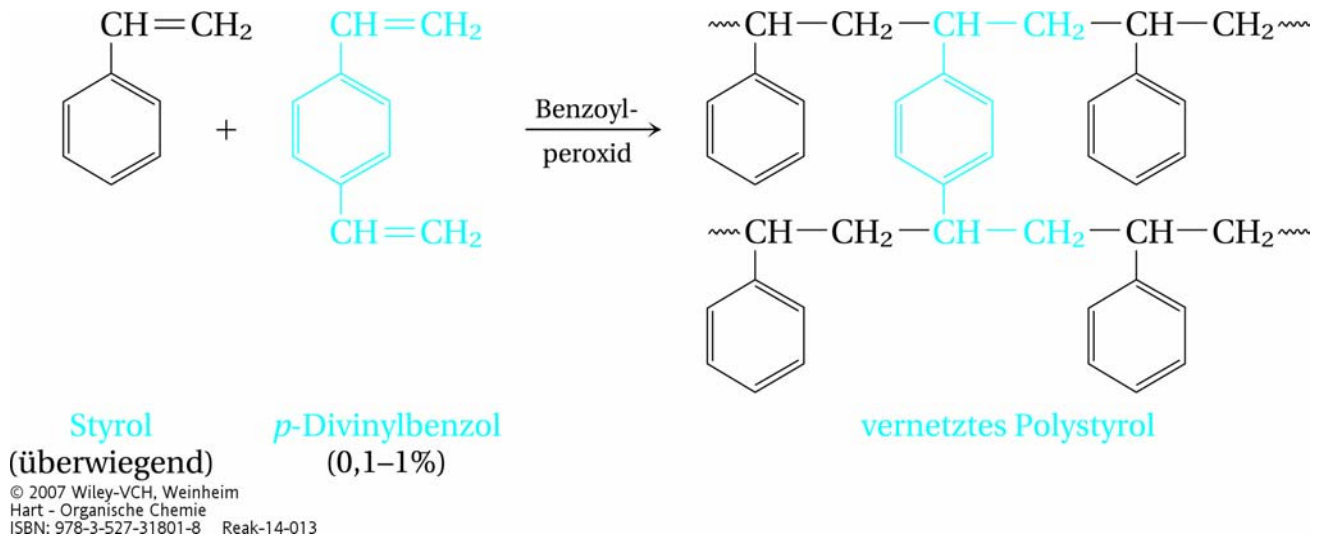
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-008

Typisches Produkt der radikalischen Polymerisation: Polystyrol



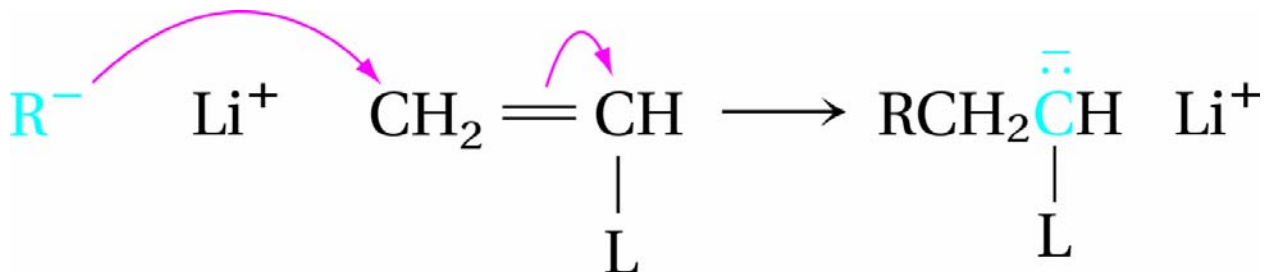
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-012

Vernetztes Polystyrol



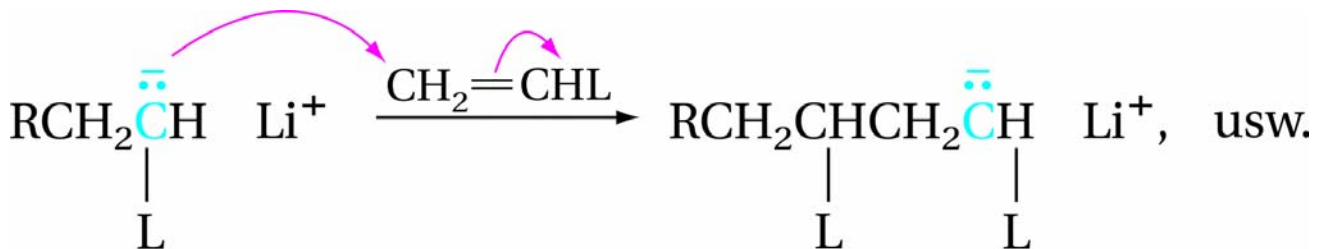
Anionische Polymerisation

Start der Polymerisation



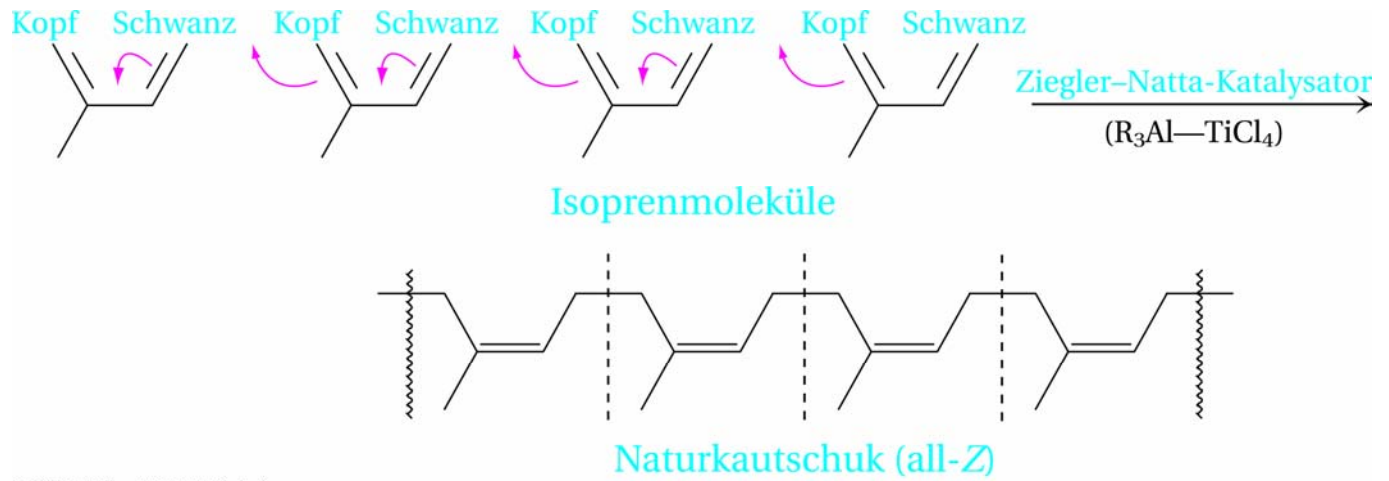
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
 Hart - Organische Chemie
 ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-017

Fortsetzung der Polymerisation



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
 Hart - Organische Chemie
 ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-018

Koordinative (metallkatalysierte) Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysator:
Natur-identischer Kautschuk



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Reak-14-022