Tutorial zum Praktikum OC I
Für Studierende der Lehrämter
WS 2012/13

Teil 2.1 Addition an die CC-Doppelbindung

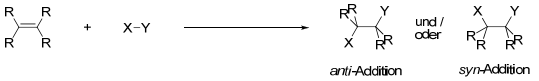
Universität Regensburg

Dr. Peter Kreitmeier
Organisches Praktikum
Institut für Organische Chemie

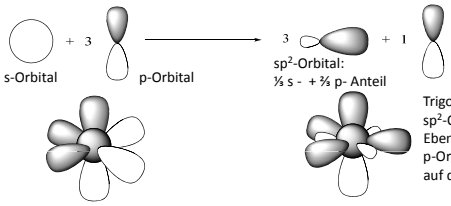
Reaktionsmechanismen - Addition an C-C-Doppelbindungen

- C-C-Doppelbindungen sind in der Regel elektronenreich
- Das bindende Molekülorbital von Doppelbindungen liegt energetisch relativ hoch, das antibindende relativ niedrig
- Doppelbindungen sind recht reaktiv

Allgemeines Reaktionsschema:

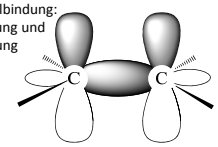


MO-Theorie: sp^2-Hybridisierung und C-C-Doppelbindung



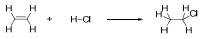
Trigonale Bipyramide sp^2-Orbitale in der Ebene, p-Orbital senkrecht auf der Ebene

C-C-Doppelbindung:
1 x σ-Bindung und
1 x π-Bindung



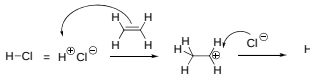
Berechnetes π-Orbital: Hohe Elektronendichte oberhalb und unterhalb der Molekülebene

HX-Addition an Alkene



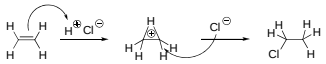
Welcher Mechanismus könnte ablaufen?

Schrittweise Addition über Carbeniumion:



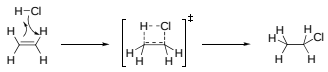
✓ H^+ ist elektrophil, prim. Carbeniumion ist schlecht => Stabilisierung notwendig

Addition über ein überbrücktes Onium-Ion:



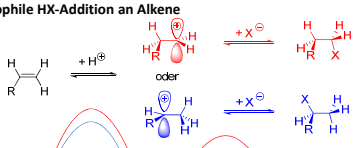
✗ H^+ ist zu klein, keine Überbrückung möglich (nicht als Zwischenstufe)

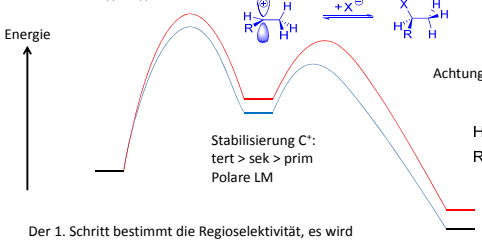
Synchrone Addition:



✗ Synchrone Reaktionen mit 4 Elektronen sind thermisch nicht möglich!

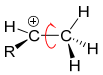
Electrophile HX-Addition an Alkene





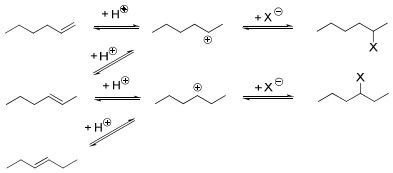
Stabilisierung C^+:
tert > sek > prim
Polare LM

Achtung:

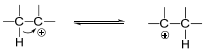


Der 1. Schritt bestimmt die Regioselektivität, es wird das stabilere Carbeniumion gebildet.
Regel von Markownikow („Herdentrieb der Wasserstoffe“)

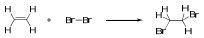
HX-Addition an Alkene: Problem der Isomerisierung



Protonierung des Alkens ist reversibel, bei der Rückreaktion können sich verschiedene Alkene bilden (thermodynamisches Gleichgewicht).
Die Abspaltung des Protons muss dabei nicht vollständig sein:
1,2-Hydridverschiebung:

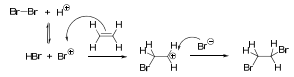


Bromaddition an Alkene



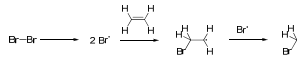
Welcher Mechanismus könnte ablaufen?

Bildung von Br^+, dann elektrophiler Angriff



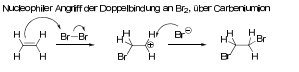
✗ Sauer katalysierte heterolytische Spaltung von Br_2 ungünstig, experimentell wird hohe trans-Selektivität beobachtet

Bildung von Br-Radikalen, dann radikalische Addition



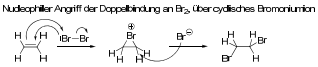
✗ Homolytisch Spaltung von Br_2 nur mit Radikalstartern oder Licht möglich

Nucleophiler Angriff der Doppelbindung an Br_2, über Carbeniumion



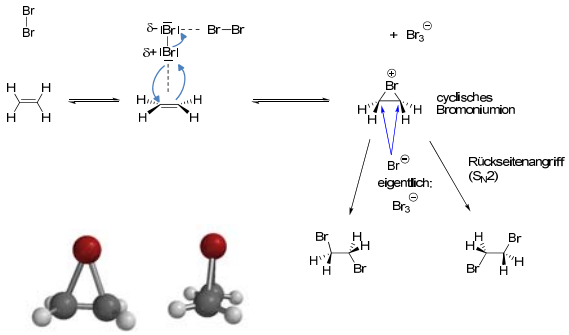
✗ C-C-Bindung im Carbeniumion ist frei drehbar, experimentell wird aber hohe trans-Selektivität beobachtet

Nucleophiler Angriff der Doppelbindung an Br_2, über cyclisches Bromoniumion

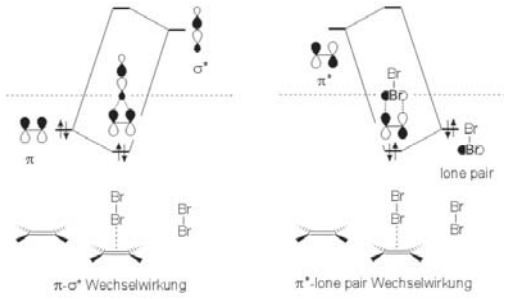


✓ Durch das cyclische Bromonium-ion keine freie Drehbarkeit, der elektrophiler Angriff von Br^- erfolgt nur von der Rückseite

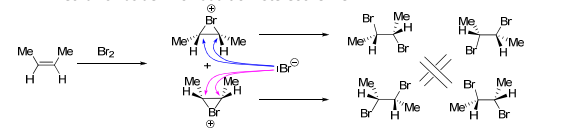
Mechanismus der Bromaddition



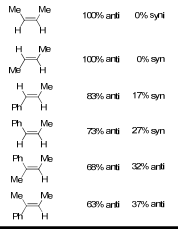
Bromaddition an Alkene: MO-Schema



Mechanismus der Bromaddition: Stereochemie

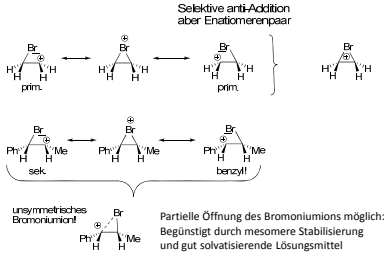


Bromaddition an Alkene in Essigsäure bei 25 °C



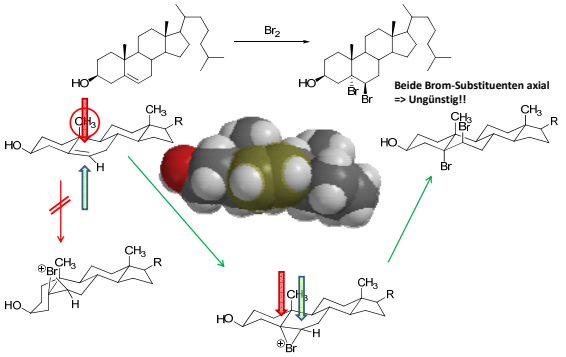
	100% anti	0% syn
	100% anti	0% syn
	83% anti	17% syn
	73% anti	27% syn
	68% anti	32% anti
	63% anti	37% anti

Selektive anti-Addition aber Enatiomerenpaar

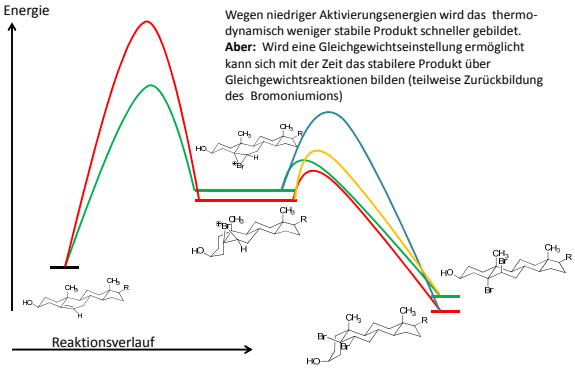


Partielle Öffnung des Bromoniumions möglich: Begünstigt durch mesomere Stabilisierung und gut solvatisierende Lösungsmittel

Bromaddition an Cholesterol: Stereochemie



Bromaddition an Cholesterol: Kinetische vs. thermodynamische Kontrolle



Wegen niedriger Aktivierungsenergien wird das thermodynamisch weniger stabile Produkt schneller gebildet.
Aber: Wird eine Gleichgewichtseinstellung ermöglicht kann sich mit der Zeit das stabilere Produkt über Gleichgewichtsreaktionen bilden (teilweise Zurückbildung des Bromoniumions)