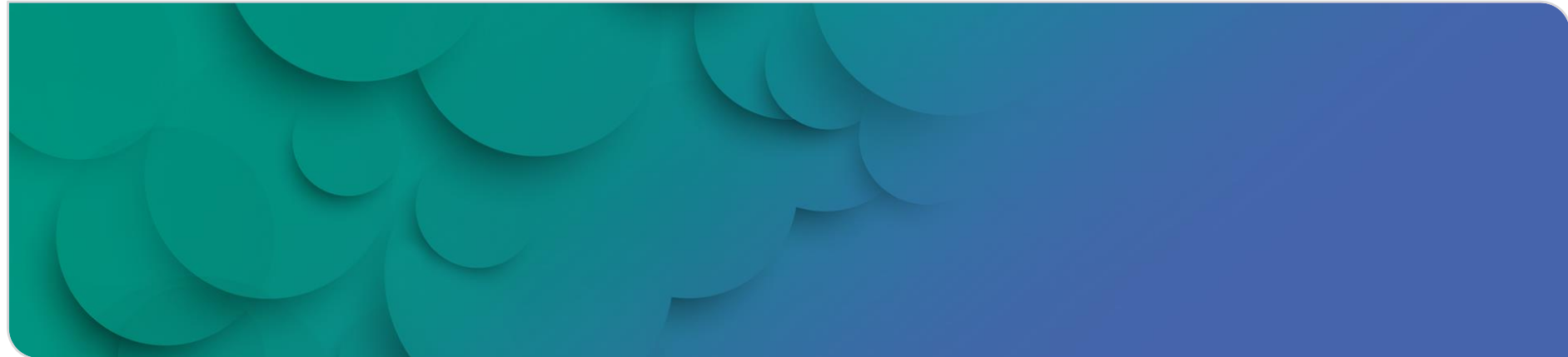


Organische Chemie I – Teil 9

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

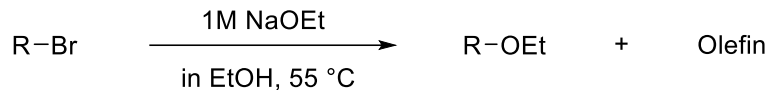


Vorkommen und Synthese VI

Konkurrenz Substitution/Eliminierung

- Eliminierungen statt Substitutionen: wenn das Substrat sterisch anspruchsvoll ist

A

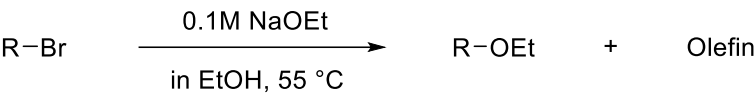


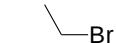
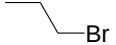
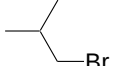
Substrat	k_{SN} [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{E} [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{E} (pro $\beta\text{-H}$) [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Olefin	Olefinanteil
	118	1.2	0.4		1%
	2.1	7.6	1.3		79%
	<<2.1	79	8.8		100%

Vorkommen und Synthese VII

Konkurrenz Substitution/Eliminierung

B



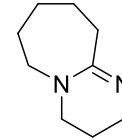
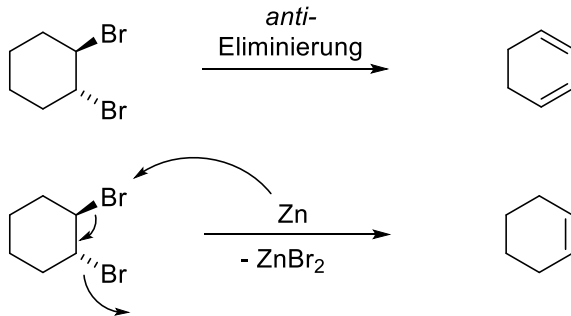
Substrat	k_{SN} [10 ⁻⁵ l mol ⁻¹ s ⁻¹]	k_{E} [10 ⁻⁵ l mol ⁻¹ s ⁻¹]	k_{E} (pro β-H) [10 ⁻⁵ l mol ⁻¹ s ⁻¹]	Olefin	Olefinanteil
	172	1.6	0.53		1%
	54.7	5.3	2.7		9%
	5.8	8.5	8.5		60%

Vorkommen und Synthese VIII

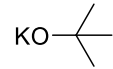
Konkurrenz Substitution/Eliminierung

- Nucleophile sind immer auch zu einem gewissen Maße basisch und Basen immer auch nucleophil

- Synthese konjugiertes Dien versus 1-Bromcyclohexen:



DBU
1,8-Diaza[5.4.0]bicycloundec-7-en

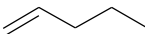
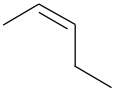
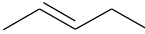
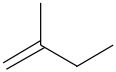
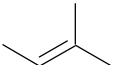


KOtBu
Kalium-*tert*-butanolat

Reaktionen I

■ Reaktive Komponente: Doppelbindung

- Orbital mit zwei Elektronen, d.h. nucleophiler Charakter
- *trans*-substituierte Alkene stabiler als *cis*-substituierte
 - Grund: sterische Hinderung und das Dipolmoment sind niedriger
→ hohes Dipolmoment $\cong$ Ladungstrennung, die stets mit einem Energieaufwand verbunden ist
- alkylsubstituierte Doppelbindungen günstiger, da Hyperkonjugation
 - D.h. C–H oder C–C-Bindung in Nachbarschaft zur Doppelbindung kann in Resonanz treten mit den p-Orbitalen

Alken	ΔG° (kJ/mol)
	79.1
	71.8
	70.0
	65.6
	59.7

Reaktionen II

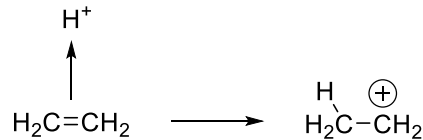
■ Elektrophile Addition

■ Mehrstufig

A

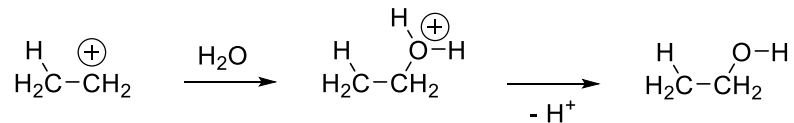
■ Säure-katalysierte Addition von Wasser:

(1) Angriff des Protons (Angriff eines Elektrophils):



(2) Carbokation oder Carbeniumion reagiert mit einem Nukleophil (H_2O)

(3) Oxonium-Spezies verliert ein Proton



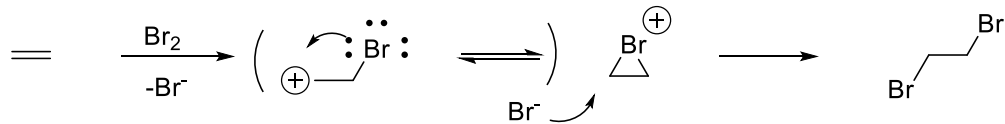
Reaktionen III

■ Elektrophile Addition

■ Addition von Halogenen:

B.1

- (1) Br_2 kann polarisieren und eine positive Partialladung aufweisen
- (2) positiv polarisierte Brom kann als Elektrophil am Alken angreifen
- (3) Freigesetztes Bromid kann am Carbokation bzw an der Bromonium-Spezies angreifen



Reaktionen IV

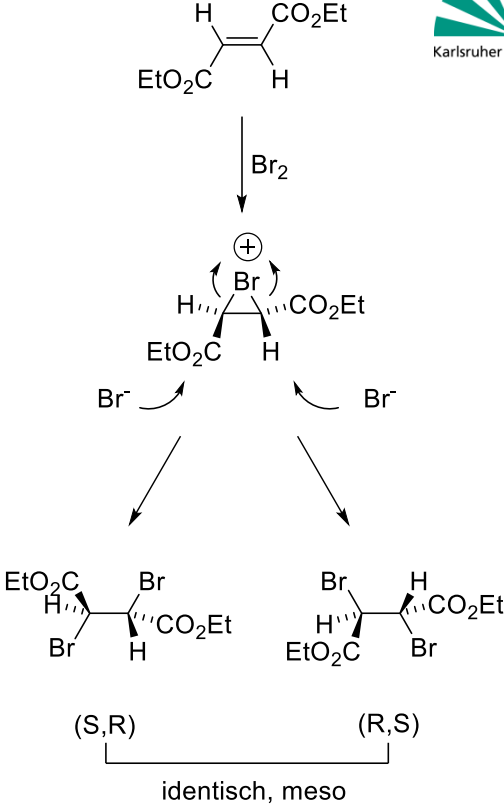
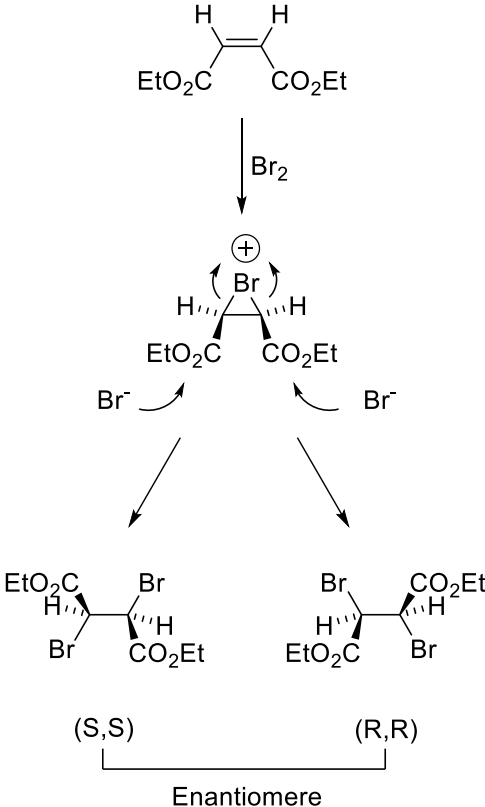
■ Elektrophile Addition

B.2

- Addition von Halogenen:
Bromierung von
Butendisäurediestern

Bildung von 2
stereogenen Zentren,
aber **nicht chiral**

meso-Verbindung



Reaktionen V

■ Elektrophile Addition

- Addition von Halogenen: Addition von Unterchloriger Säure oder Brom in H_2O

B.3/4

