

Organische Chemie I – Teil 10

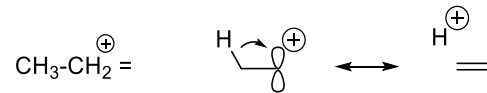
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Reaktionen VI

■ Carbokation

- 3 Elektronen → promoviert und hybridisiert → drei sp^2 -Orbitale
- Ein p-Orbital bleibt unverändert und leer
→ steht senkrecht auf die drei im 120° -Winkel zueinander angeordneten sp^2 -Orbitale
- Wird von elektronenschiebenden Substituenten stabilisiert
 - Alkyl-Gruppen elektronenschiebend (+I), Hyperkonjugation:

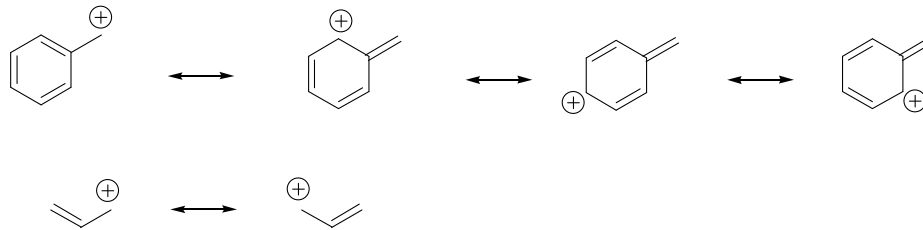


- Je höher substituiert, desto stabiler!

Reaktionen VII

■ Carbokation

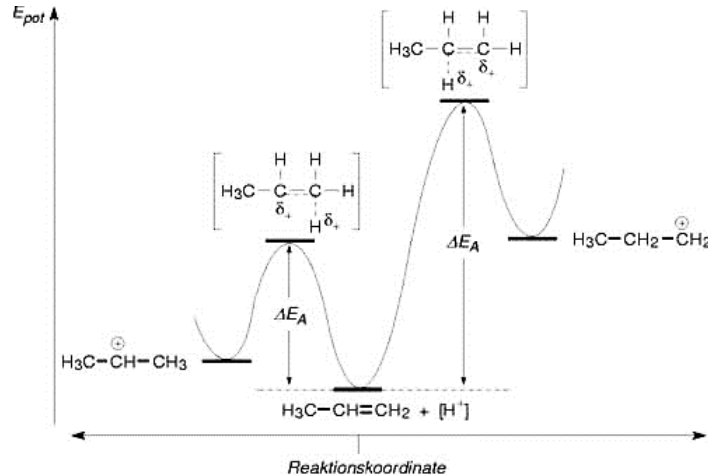
- Stabilisierung auch durch mesomere Effekte
- Das leere p-Orbital des Carbokations tritt in Wechselwirkungen mit benachbarten p-Orbitalen



Was geschieht, wenn als Substrat Propen eingesetzt wird?

Reaktionen VIII

- Angriff des Elektrophils kann prinzipiell an beiden C-Atomen der Doppelbindung erfolgen



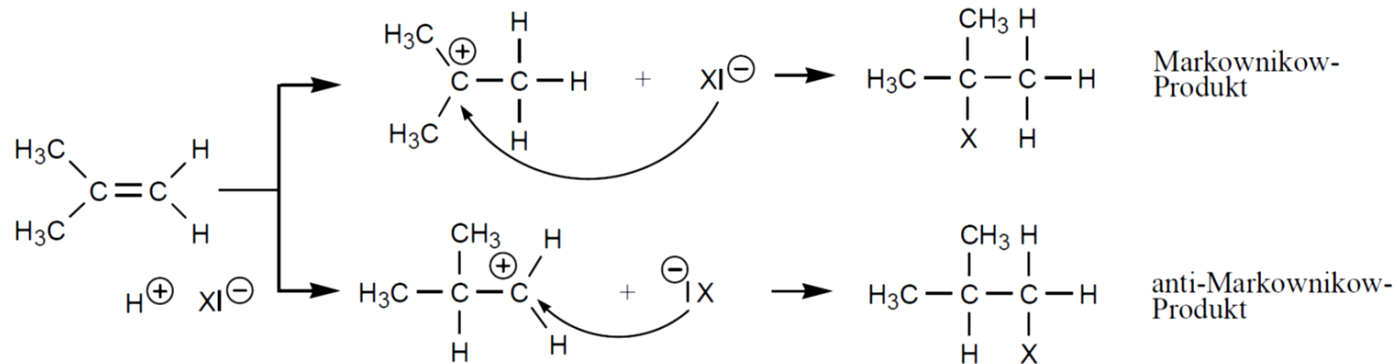
Regel von Markownikoff

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

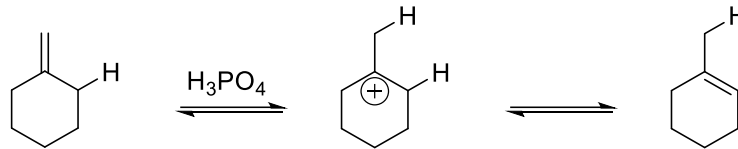
Thieme

Regel von Markownikoff

- *Das Wasserstoff-Atom von HX addiert an das mit den meisten H-Atomen verknüpfte Atom.*
- Bei der elektrophilen Addition von HX an Alkene addiert das Proton unter Bildung des stabileren Carbenium-Ions an die C–C-Doppelbindung.

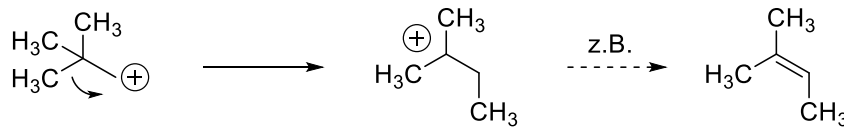


Isomerisierung



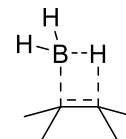
■ Umlagerungen

- Wagner-Meerwein-Umlagerung
- Wasserstoffe, Methyl-Gruppen oder Alkylreste wandern

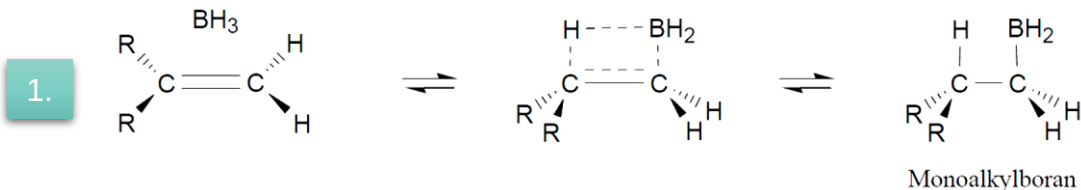


Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition I

■ Addition von Borwasserstoffen, den Boranen - Hydroborierung

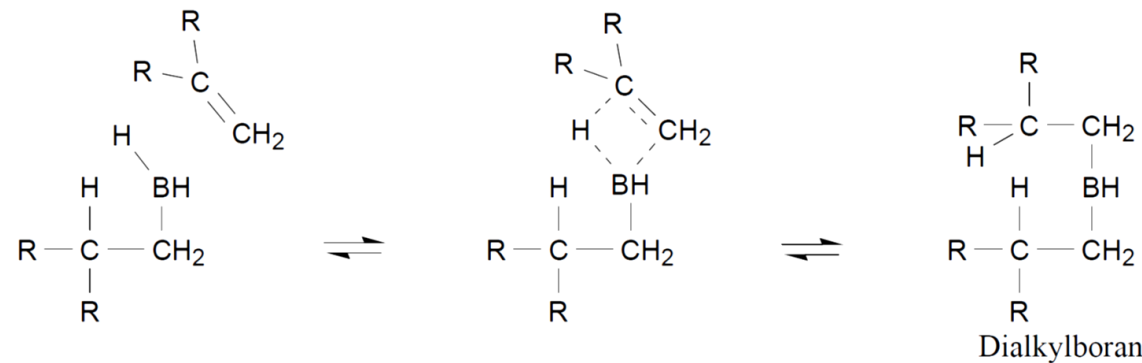


- Polarität umgekehrt, Wasserstoff ist also negativ polarisiert
- beide Atome (bzw. Atomgruppen) gleichzeitig übertragen
- H auf den Kohlenstoff übertragen, der mehr Methyl-Gruppen trägt (sterische und elektronischen Gründe)
- BH_2 bevorzugt auf terminale Kohlenstoffe übertragen
- BH_2 -Gruppe kann mit H_2O_2 unter basischen Bedingungen (oxidative Hydrolyse) in eine Hydroxy-Funktion überführt werden – der entstehende Alkohol wäre nach Markownikoff-Regeln nicht zugänglich → Anti-Markownikoff-Addition

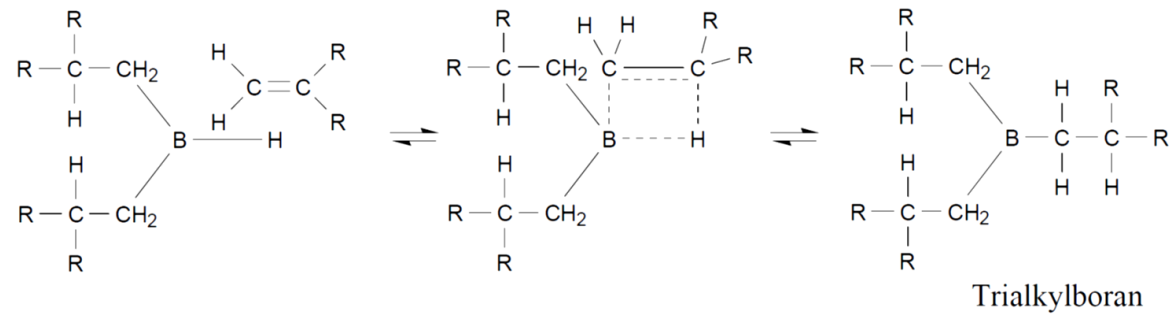


Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition II

2.

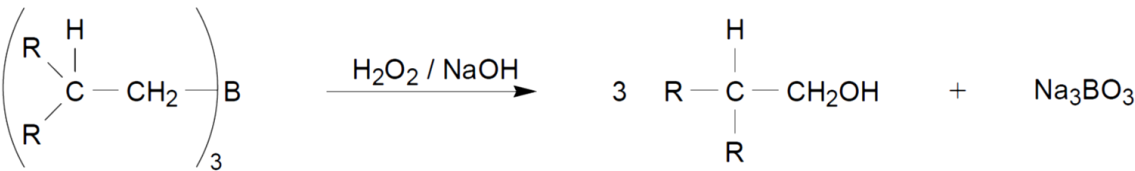


3.

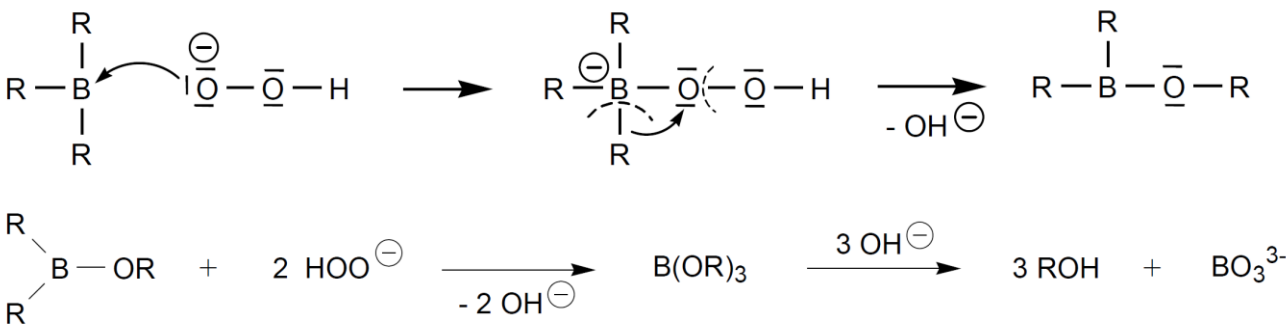


Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition III

4.

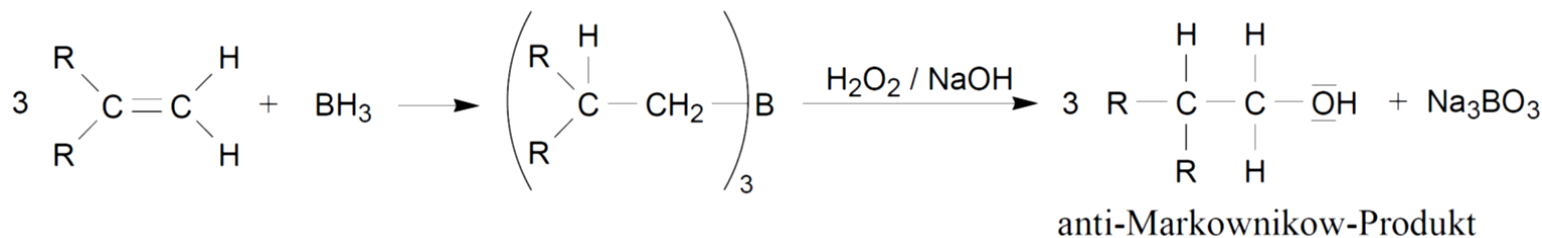


Mechanismus oxid. Hydrolyse



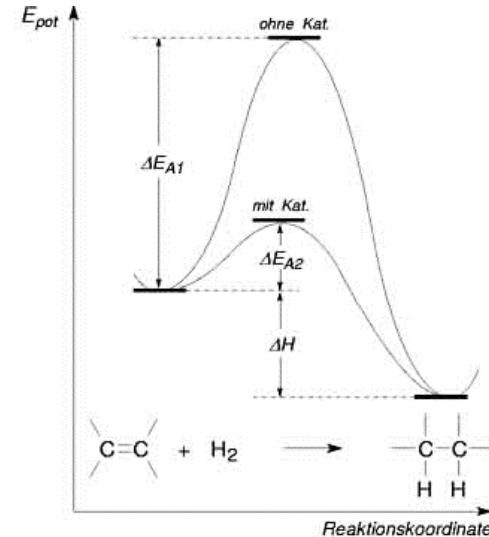
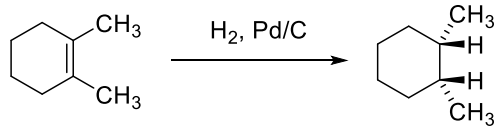
Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition IV

Gesamtreaktion



Reaktionen – Hydrierung

- Katalysator, z.B. auf Aktivkohle gebundenes Palladium (Pd/C)
 - H-Atome werden gleichzeitig und von derselben Seite der Doppelbindung übertragen → *syn*-Addition



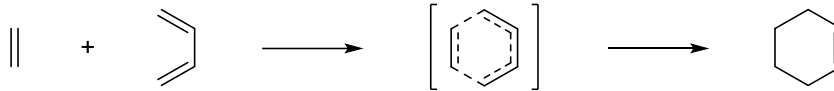
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

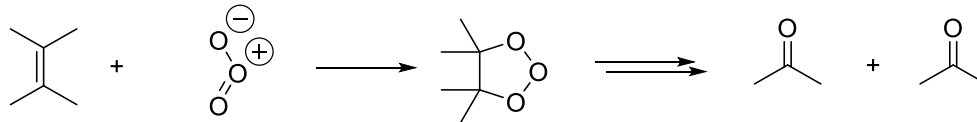
Reaktionen – Cycloadditionen

■ Diels-Alder-Reaktion

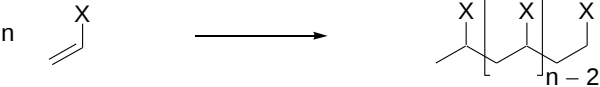
- Übergangszustand: 6 Elektronen cyclisch $\rightarrow$ quasi-aromatischer Zustand
- energetisch günstig, Reaktion findet leicht statt



■ Ozonolyse



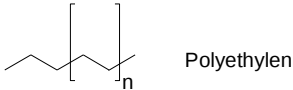
Reaktionen – Polymerisationen



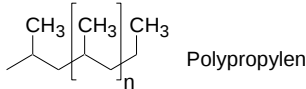
Monomer

Polymer

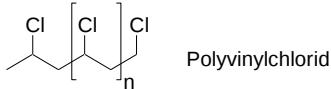
 Ethylen



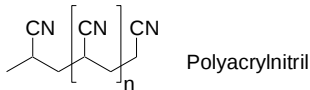
 Propylen



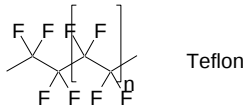
 Vinylchlorid



 Acrylnitril



 Tetrafluorethylen



Fragen?