

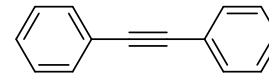
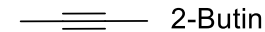
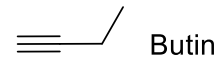
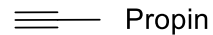
Organische Chemie I – Teil 11

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Nomenklatur

- Wortstamm des Alkans
- Endsilbe „-in“
- Auch Acetylene
- Lage der Dreifachbindung wird mit einer vorgestellten Zahl beschrieben
- C_nH_n

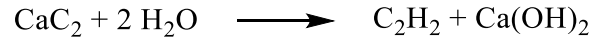


Diphenylethin

Synthese I

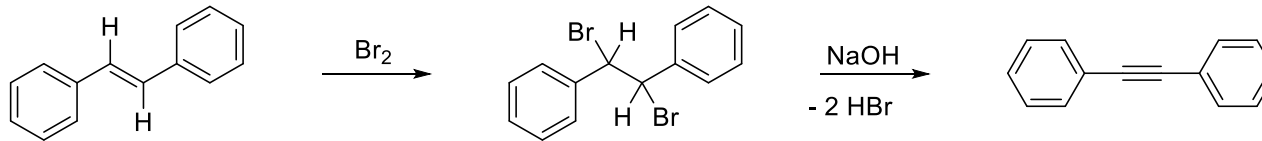
■ Großtechnisch

- z.B. Ethin mittels Hochtemperaturpyrolyse von Erdölfraktionen oder Erdgas
- Oder Ethinsynthese aus Calciumcarbid



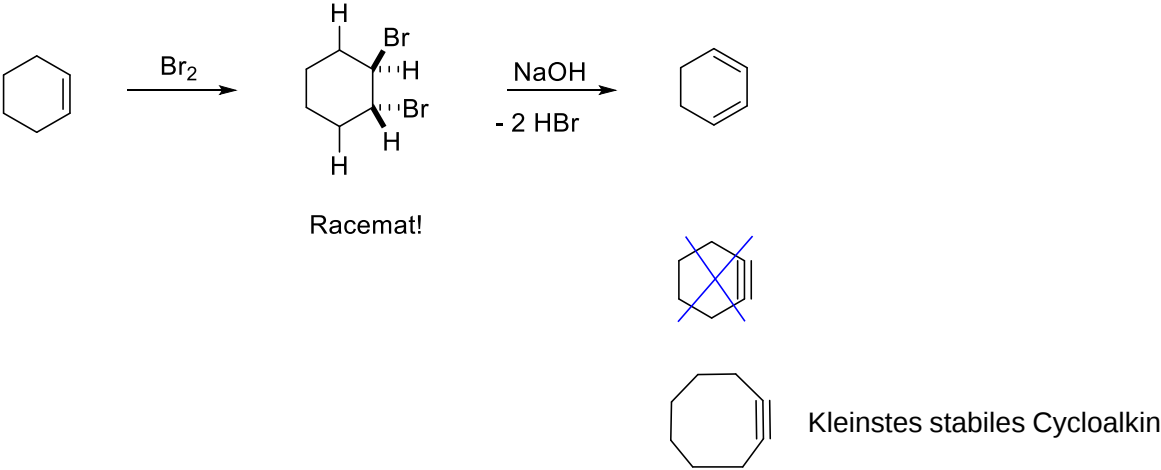
■ z.B. Synthese Diphenylethin – Eliminierung

- Bromierung von Stilben (Diphenylethen) und anschließende Dehydrohalogenierung



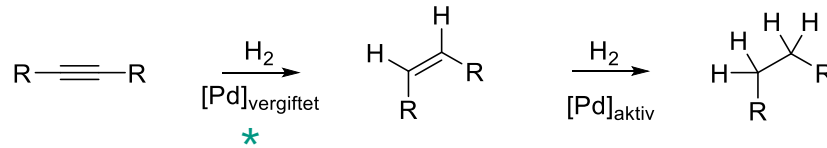
Synthese II

■ Im Vergleich



Reaktionen I

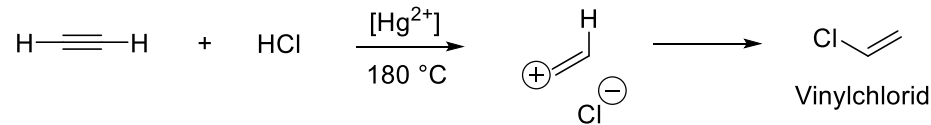
Additionen



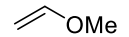
* d.h. z. B. durch Zusatz von Schwefel oder Stickstoff-Heterocyclen (Chinolin)

→ Setzt man lediglich vergiftete Katalysatoren ein, so bleibt die Reaktion auf Stufe der Alkene stehen.

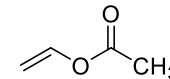
Elektrophile Addition



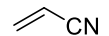
weitere zugängliche
Alkenderivate:



Methylvinylether



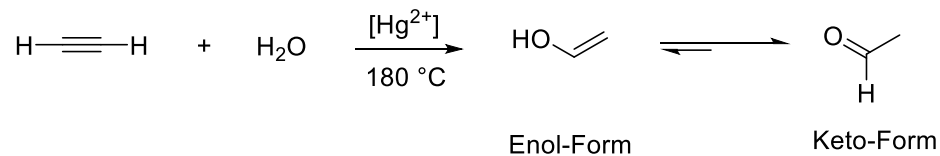
Vinylacetat



Acrylnitril

Reaktionen III

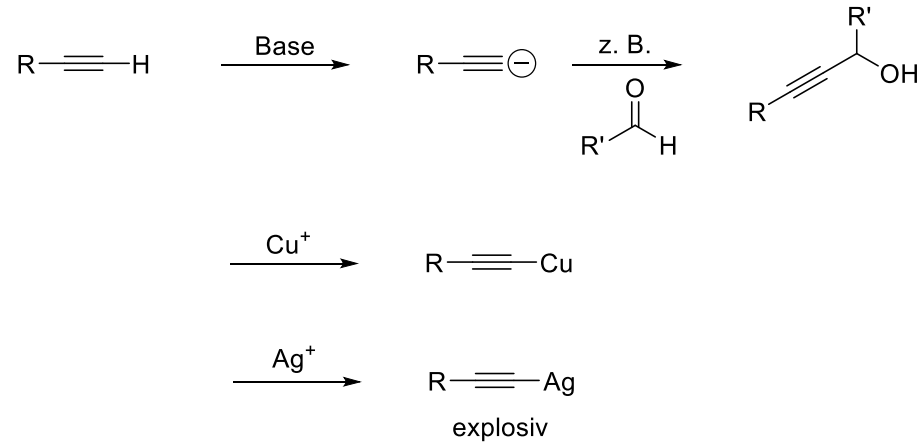
■ Addition von Wasser



Tautomerie

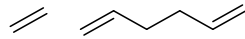
Reaktionen IV

■ Reaktion mit Kupfer oder Silbersalzen



Klassifizierung I

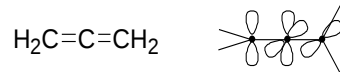
■ Isolierte Doppelbindungen



■ Konjugierte Doppelbindungen

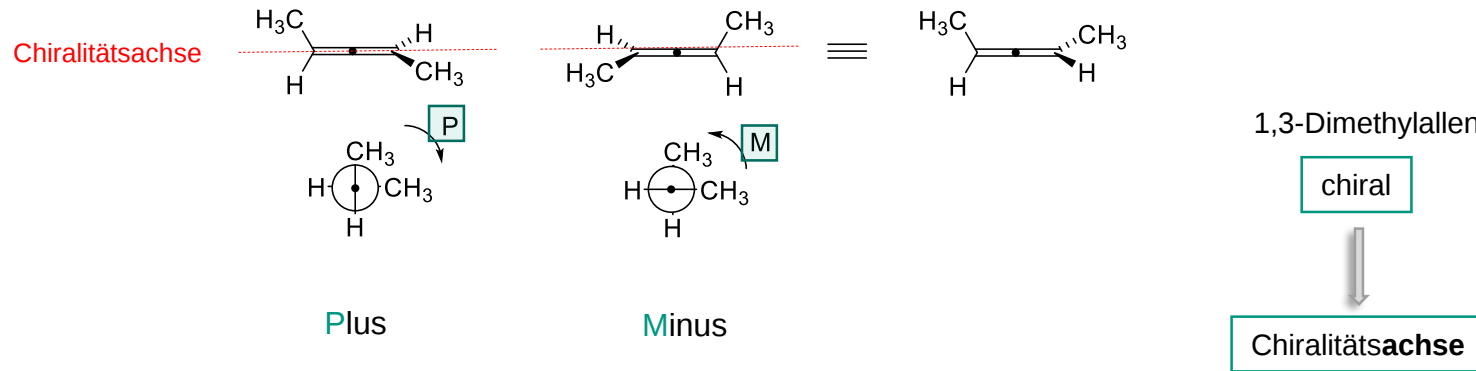


■ Kumulierte Doppelbindungen (Allene)



Klassifizierung II

■ Bsp. Allene:

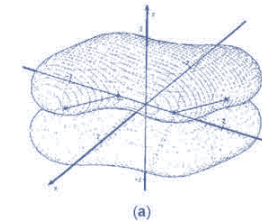
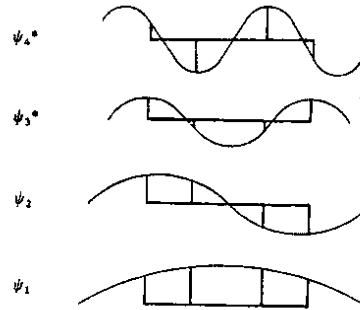
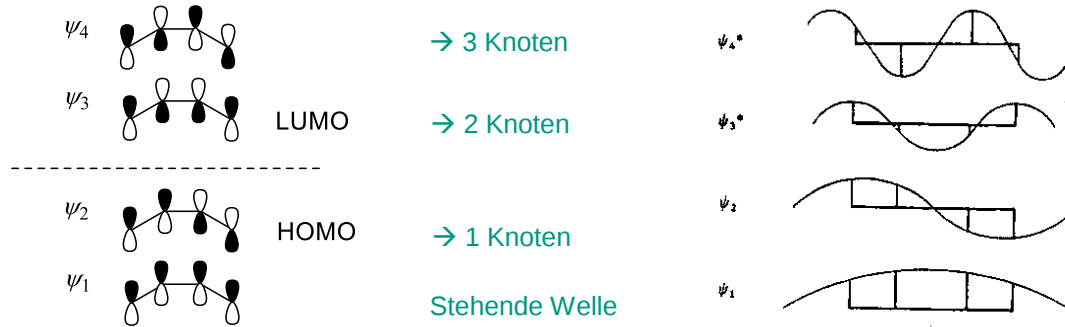


■ Bestimmung der Helicalität:

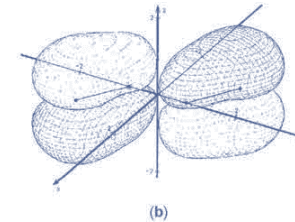
- Entlang der Chiralitätsachse schauen
- Vom vorderen Prioritäts-Substituenten zum hinteren gehen
- Drehung im Uhrzeigersinn bedeutet (P), eine entgegen bedeutet (M)

Polyene I

- Bsp.: 1,3-Butadien – die MO der beiden Doppelbindungen treten in WW



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



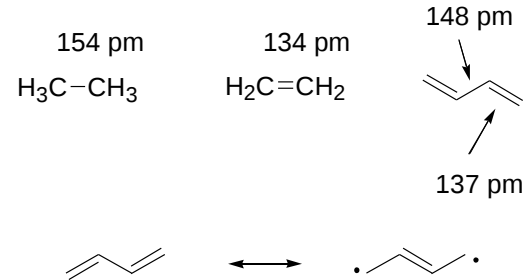
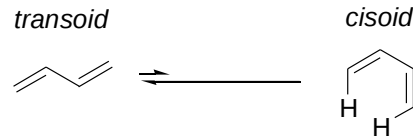
Thieme

- Elektronen in einem Polyen: Teilchen im Kasten – Levels zunehmender Energie als Schwingungen

Polyene II

→ Geometrische Konsequenzen:

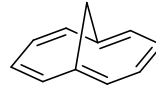
- die äußeren Bindungen werden kürzer
- die innere Bindung wird länger
- Drehung um die innere „ σ -Bindung“ ist erschwert → nur noch zwei stabile Konformationen: *cisoid* & *transoid*



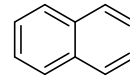
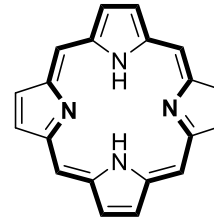
Aromatizität I

- *Hückel*: cyclisch konjugierten Systeme, in denen $(4n + 2)$ Elektronen (mit $n \in \mathbb{N}_0$)
- Besonders stabilisiert


6 π -Elektronen

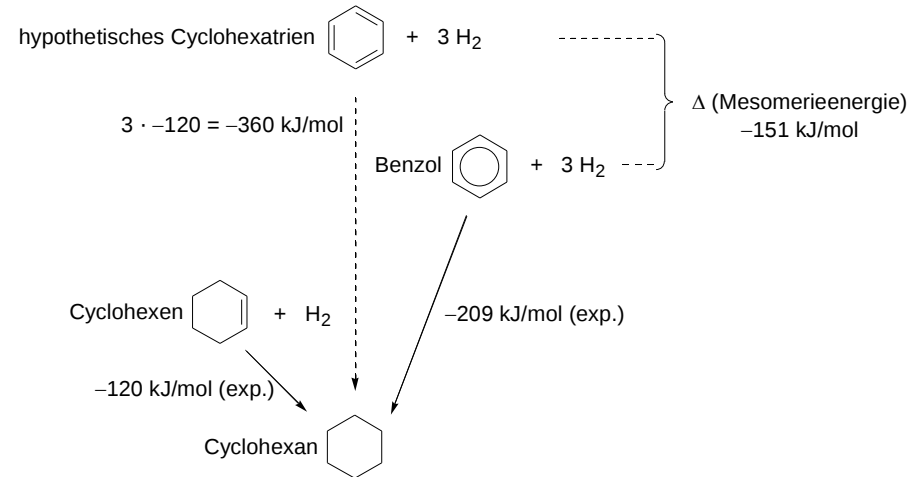
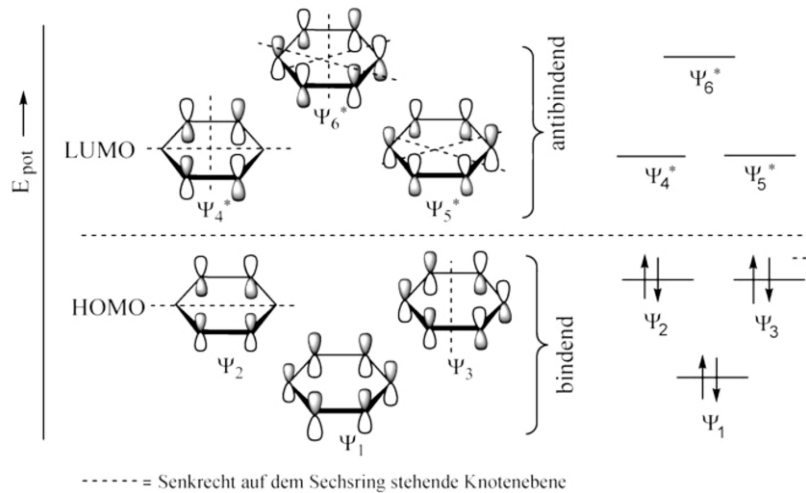
2 π -Elektronen

10 π -Elektronen
(Vogel-Aromat)

6 π -Elektronen
(Pyridin)

6 π -Elektronen
(Pyrrol)

10 π -Elektronen
(Naphthalin)

18 π -Elektronen
(Porphin)

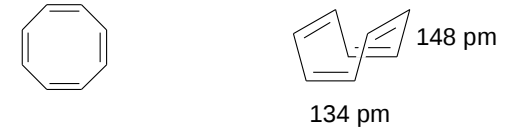
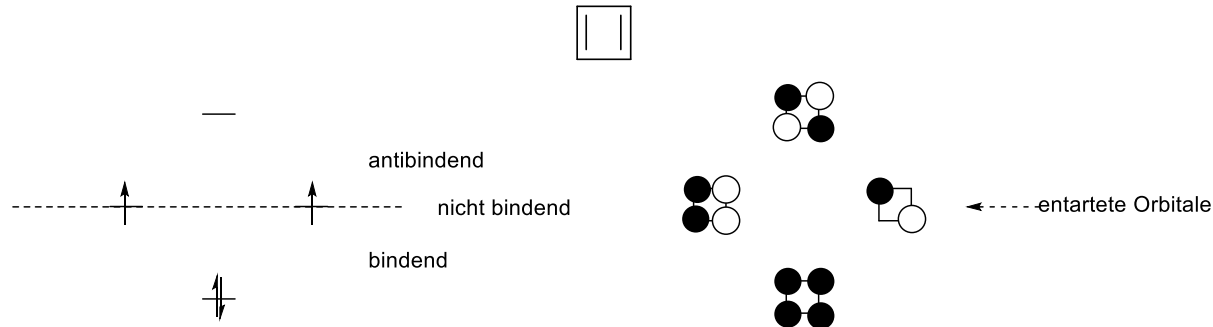
Aromatizität II

- *Hückel*: cyclisch konjugierten Systeme, in denen $(4n + 2)$ Elektronen (mit $n \in \mathbb{N}_0$)
- Besonders stabilisiert

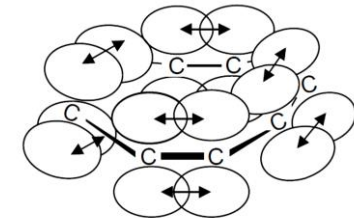


Aromatizität III

- Antiaromatische Systeme:
 - cyclisch konjugierte Systeme
 - $4n$ Elektronen (mit $n \in \mathbb{N}_0$)
 - besonders destabilisiert



lokalisierte Doppelbindungen



zueinander nicht parallele
p-Orbitale überlappen nicht

Fragen?