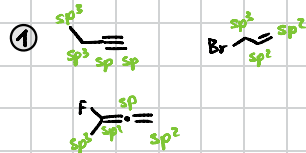
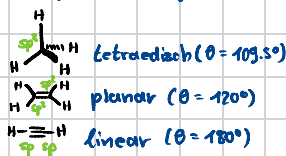





ÜS 8 - Organische Chemie II

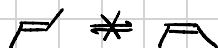
In der OC sind neben Einzelbindungen auch Doppelbindungen (Alkene) und Dreifachbindungen (Alkine) möglich. Nach Hybridisierung sind Doppelbindungen planar mit 120° Bindungswinkel und Dreifachbindungen linear. Die Hybridisierung folgt immer der Geometrie eines Moleküls, jedoch kann für die OC folgendes angenommen werden.

Zentrum mit 4 Bindungspartnern $\Rightarrow sp^3$
 Zentrum mit 3 Bindungspartnern $\Rightarrow sp^2$
 Zentrum mit 2 Bindungspartnern $\Rightarrow sp$



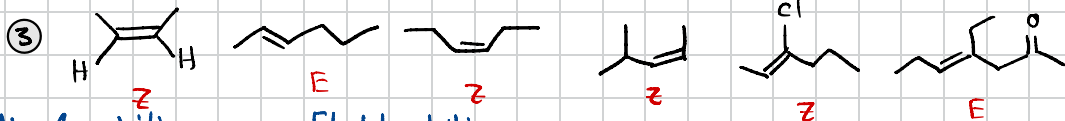
②   links können 120° wunderbar eingehalten werden, aber rechts ist die Verbindung für 180° zu gespannt 

Doppelbindungen können anders als Einfachbindungen bei rt nicht frei rotieren, sodass folgende Verbindungen Isomere sind:



Auch hier können wir die Doppelbindung stereochemisch spezifizieren mit den Deskriptoren E/Z.

$\hookrightarrow E \hat{=}$ Entgegen Subst. höchst. Prio. nicht auf gleicher Seite
 $\hookrightarrow Z \hat{=}$ Zusammen Subst. höchst. Prio. auf der gleichen Seite

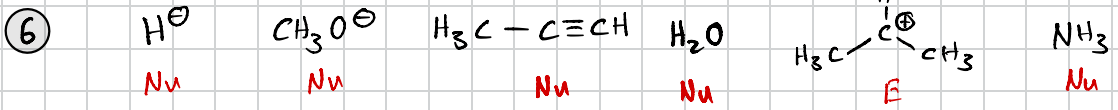


Nucleophilie vs. Elektrophilie

Bei den angreifenden Teilchen in der OC unterscheiden wir zwischen Nucleophilen Nu^- (kernliebend) und Elektrophilen E^+ (elektronenliebend)

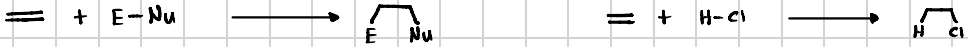
Nucleophile Nu^- | Elektrophile E^+

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Elektronenüberschuss
\hookrightarrow hat immer ein freies Elektronenpaar und ist häufig negativ geladen • häufig Reduktionsmittel (e^--Donor) und Basen • Bsp.: OH^-, MeO^-, :PH_3, :NH_3 | <ul style="list-style-type: none"> • Elektronenmangel
\hookrightarrow kann eine weitere Bindung aufbauen (e^--Paar aufnehmen) und ist häufig positiv geladen • häufig Oxidationsmittel (e^--Akzeptor) und Säuren • Bsp.: H^+, AlCl_3, FeBr_3, TiCl_4 |
|---|--|

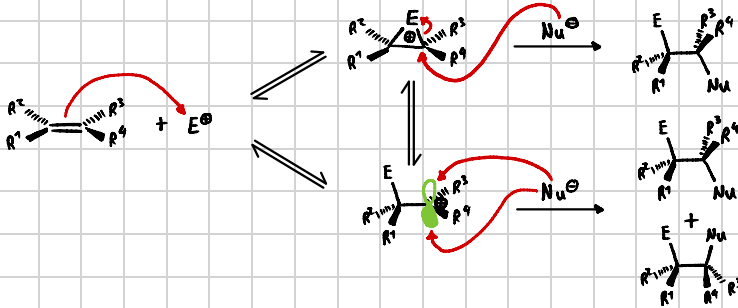


Elektrophile Addition an CC-Doppelbindungen

Bei der elektrophilen Addition wird ein Elektrophil E^{\oplus} an eine Doppelbindung addiert, wonach noch ein Nucleophil addiert wird. Das E^{\oplus} und das Nu^{\ominus} kommt zuerst aus derselben Verbindung wie H-Cl oder H-OH.

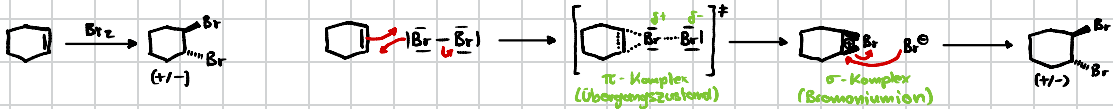


Mechanistisch greift die Doppelbindung das Elektrophil an unter Ausbildung eines überbrückten σ -Komplexes oder eines Carbeniumions (abhängig vom Lösungsmittel), welches dann vom Nucleophil angegriffen wird.

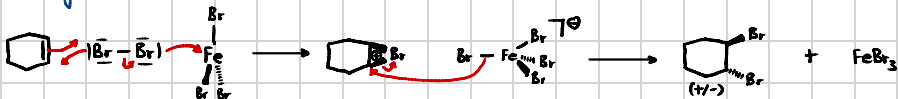


σ -Komplex	Carbeniumion
<ul style="list-style-type: none"> überbrücktes Kation Konfiguration kontrolliert ↳ Rückseitenangriff 	<ul style="list-style-type: none"> klassisches Carbokation Konfiguration nicht kontrolliert ↳ Angriff am stab. Carbokation nach Markovnikov
apolare LM	polare LM

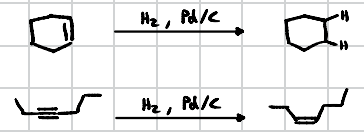
Typisches Beispiel für die A_E ist die Halogenierung, bei der ein Halogen bzw. Br_2 durch die hohe Elektronendichte der Doppelbindung zu einem Elektrophil polarisiert wird, welches sich dann addiert. Br^{\ominus} macht dann einen nucleophilen Rückseitenangriff.



Die Reaktion wird durch eine Lewisäure wie $FeBr_3$ katalysiert, da dort die Polarisation von Br_2 vorangetrieben wird.

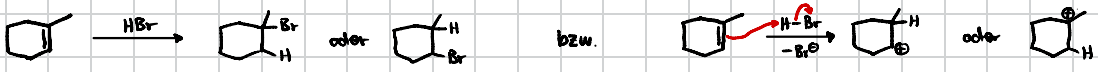


Um die Unsatigung zu entfernen und damit das entsprechende Alkan des Alkens herzustellen, kann hydriert werden (komplizierter Oberflächenmechanismus)



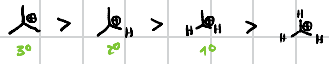
z-Produkt

Wenn man heteronukleare Moleküle wie HBr oder H₂O addiert ist die Regio-selektivität (wo bindet das H⁺ und wo das Br⁻ bzw. OH⁻) des Produkts nicht trivial.



Markovnikov: Die erste Addition erfolgt so, sodass das stabilere Intermediat gebildet wird.

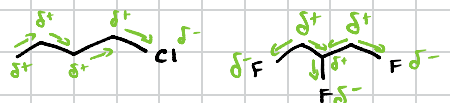
Dazu müssen wir die Stabilität von Carbokationen abschätzen. Carbokationen sind Elektronenmangelverbindungen, weswegen diese durch Substituenten stabilisiert werden, die die positive Ladung etwas ausgleichen (Elektronenschiebende Substituenten (EDG), σ/π -Donoren). Da Alkylgruppen σ -Donoren sind, sind 3^o Carbokationen stabiler 2^o und diese wiederum stabiler als solche die nur 1^o sind:



Elektronische Substitutionseffekte

Induktiver Effekt (σ)

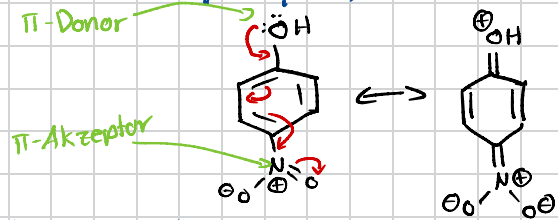
- Unterschiedliche EN von Bindungspartnern verschieben die Elektronendichte



- σ -Donoren (+I): +I-Substituenten schieben Elektronen in die Kette hinein
- σ -Akzeptoren (-I): -I-Substituenten schieben Elektronen aus der Kette heraus
- σ -Effekte kumulieren sich und nehmen mit zunehmender Distanz rasch ab

Mesomeren Effekt (π)

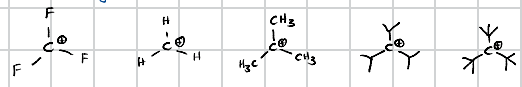
- π -Substituenten tragen zum π -System bei, indem:
 - ↳ er ein Elektronenpaar in das System bringt (π -Donor, +M)
 - ↳ er ein Elektronenpaar auf sich aufnimmt (π -Akzeptor, -M)



- Generell stärker als σ -Effekte

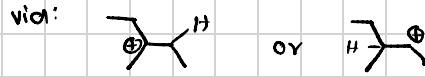
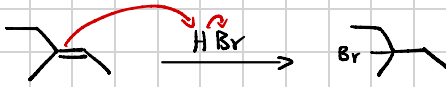
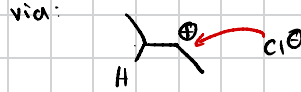
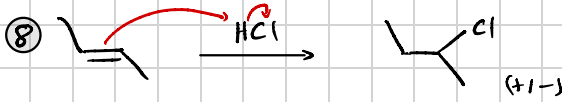
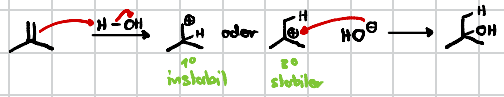
σ -Donoren	σ -Akzeptoren	π -Donoren	π -Akzeptoren
Alkyl	-I < -Br < -Cl < -F	O ⁻	C=O
-OR	-NR ₂ < -OR < -F < -R ₃ N ⁺	-OR	C=N-R
-SiR ₃	-C≡C < -Ph < -C≡C	-NR ₂	C≡N
-GeR ₃	SO ₂ R	-SR	-NO ₂
-SnR ₃	NH ₃ ⁺ , NR ₃ ⁺	Halogene	-SO ₂ R
CO ₂ ⁻		-C=C	-S(=O)R
		-Ph	

Da elektronische Substituenten die Elektronendichte verschieben können sie gewisse Strukturen stabilisieren

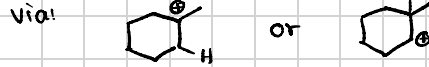
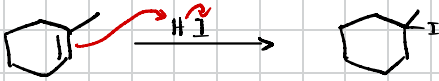


instabil

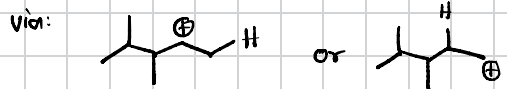
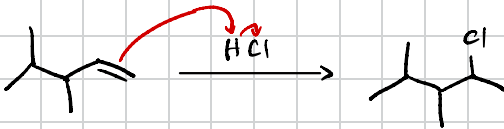
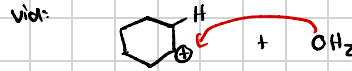
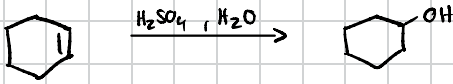
stabil



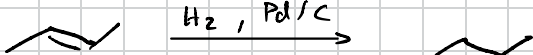
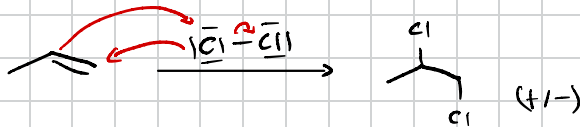
stabiler



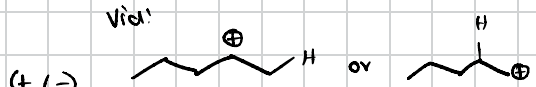
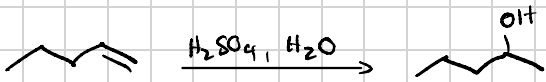
stabiler



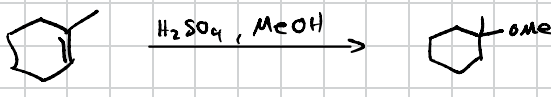
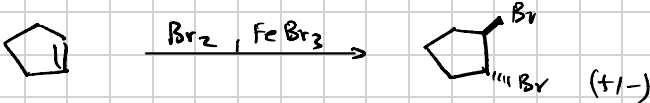
stabiler



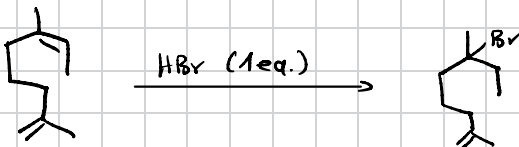
Hydrierung



stabiler

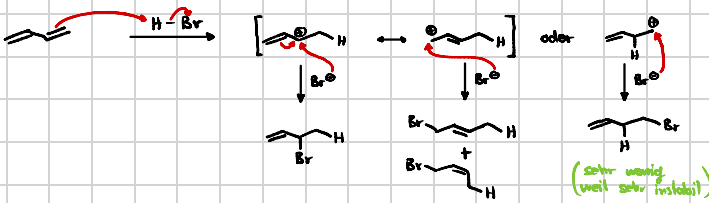


stabiler

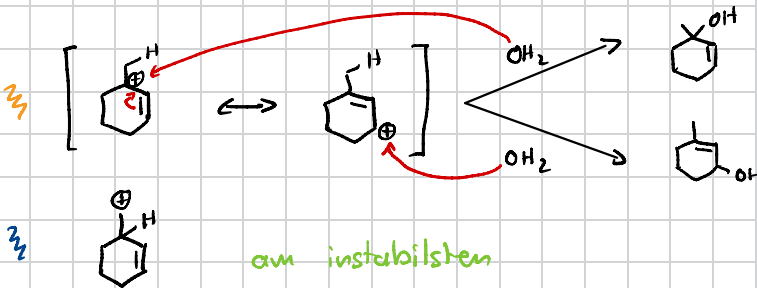
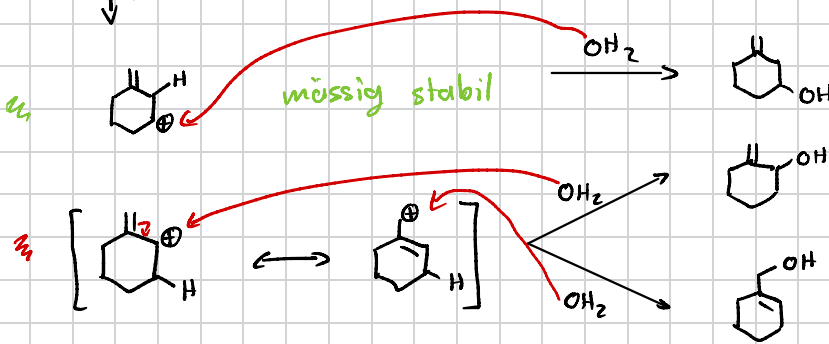
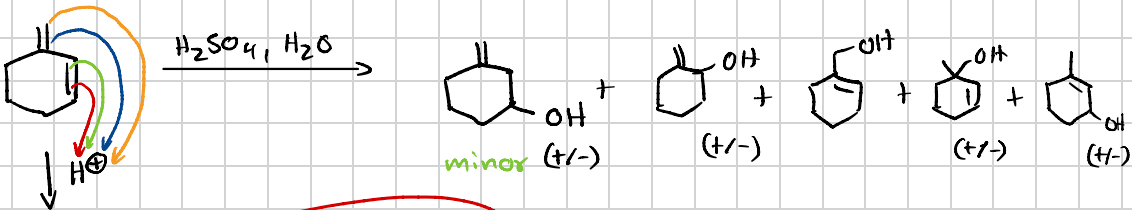
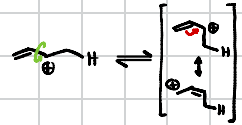


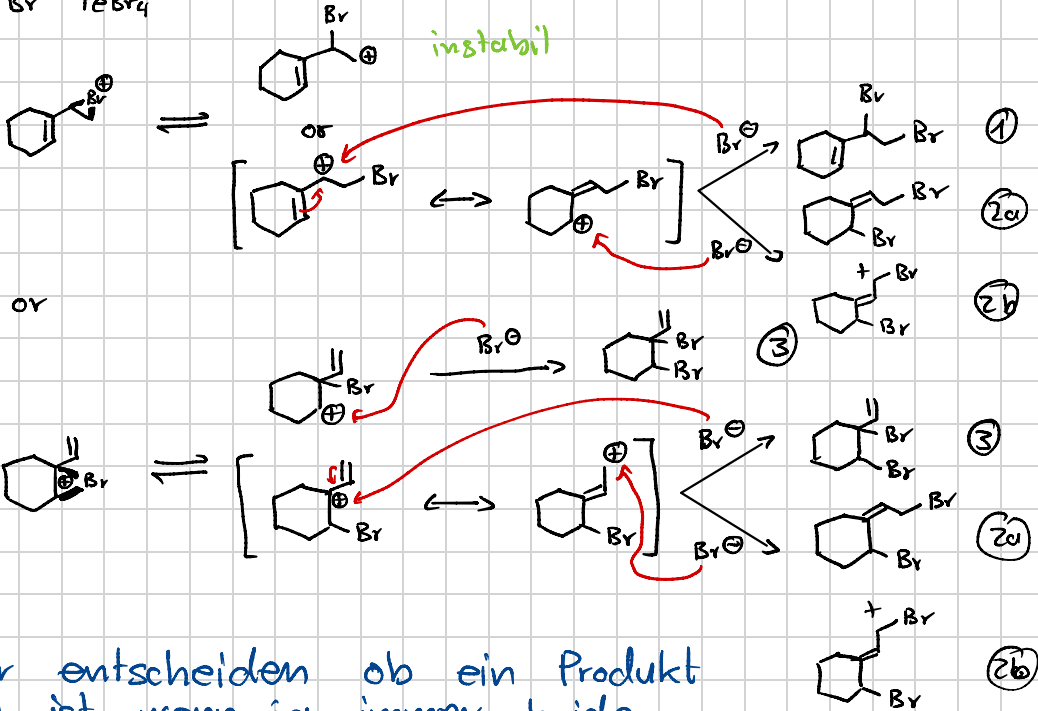
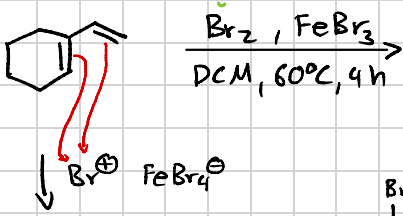
Addition an konjugierte Diene

Auch wenn die elektrophile Addition an konjugierte Diene in der Vorlesung nur äusserst kurz angesprochen wurde, ist es äusserst klausurrelevant (13% der Pkt.) Ein konjugiertes Dien ist ein Alken mit zwei Doppelbindungen, zwischen denen genau eine Bindung liegt. Wird an ein solches addiert, so lassen sich für das Intermediat mehrere Resonanzstrukturen zeichnen, die alle weiterreagieren können.



Da die eine Einzelbindung der einen Resonanzstruktur rotieren kann, entstehen auch E/Z-Isomere:





Immer entscheiden ob ein Produkt chiral ist, wenn ja immer beide Enantiomere aufzeichnen.

