

Elektrophile Addition

Bei Doppel- und Dreifachbindungen greift ein Elektrophil die π -Bindung an. Die π -Bindung besteht aus einer großen Elektronenwolke, die partial negativ geladen ist (Hart S.103).

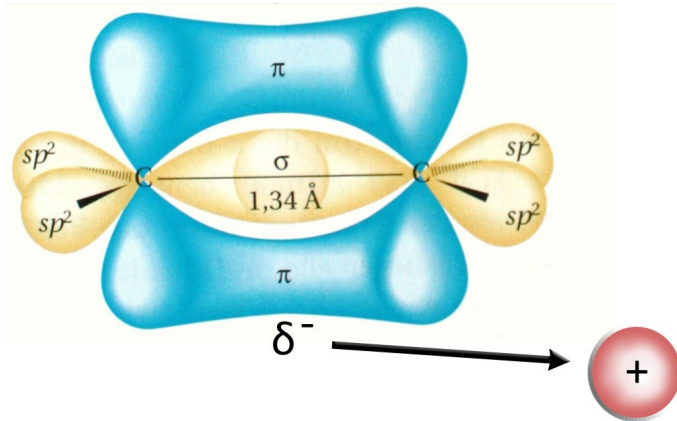


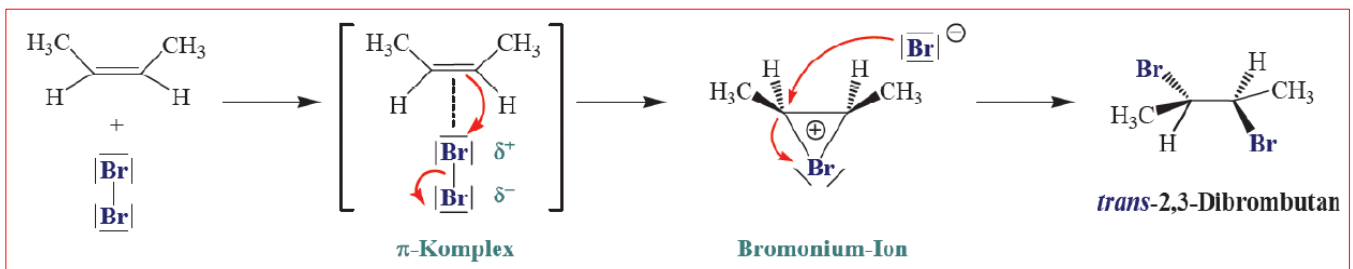
Abb. aus Hart S.95 (geändert): Die Elektronenwolke ist partial negativ geladen. Das Elektrophil (negativ liebend, daher positiv geladen!) kann sich anlagern.

Klassische Additionen:

- Ethen + Wasser
- Ethen + Halogen
- Ethen + Halogenwasserstoff
- Ethen + Ammoniak

Mechanismus der elektrophilen Addition (A_E)

Hier wird Brom an 2-Propen addiert (Folie 21)



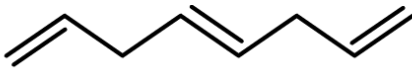
Zuerst greift das elektrophile Brom an die Doppelbindung an und geht einen cyclischen Zwischenzustand ein, wo das negativ geladene Bromid angreifen kann. Es wird das Trans-Isomer gebildet, da das Bromid-Ion nicht an der Cis-Seite angreifen kann (es ist sterisch gehindert!). Dies nennt man **Stereoselektivität!**

Exkurs: Mesomerie

Es gibt drei verschiedene Arten von (Mehrfach-)Doppelbindungen, die man unterscheidet:

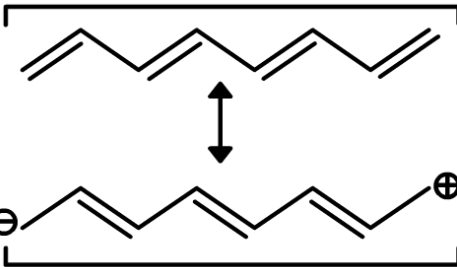
1. *Isolierte* Doppelbindungen
2. *Konjugierte* Doppelbindungen
3. *Kumulierte* Doppelbindungen

2. Addition



Isolierte Doppelbindungen

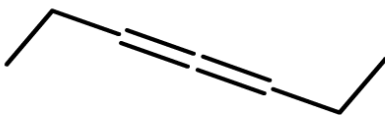
Zwischen den Doppelbindungen ist mindestens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom



Konjugierte Doppelbindungen

Bei konjugierten Doppelbindungen tritt Mesomerie auf! (F.29)

Bei mesomeren Grenzformeln werden nur Ladungen verschoben, die Atome bleiben alle auf ihrem Platz! Die Grenzformeln zeigen nicht den realen Zustand auf, die Zwischenform ist der Realität am nächsten.



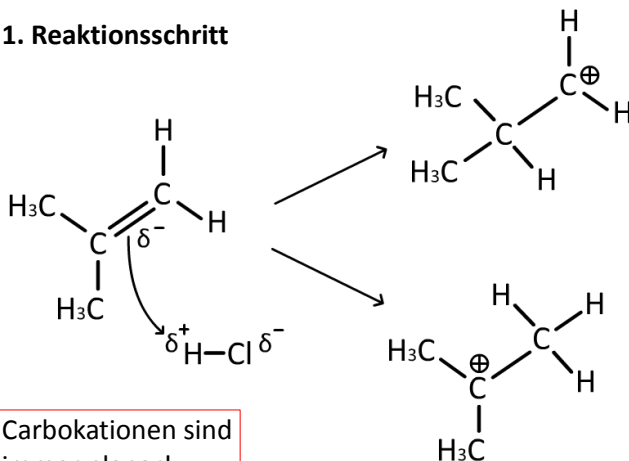
Kumulierte Doppelbindungen

Wenn zwei Doppelbindungen direkt aufeinander folgen, so ist das Kohlenstoffatom, welches an beiden Doppelbindungen beteiligt ist sp -hybridisiert.

Regioselektivität (Markovnikov)

Chlorwasserstoff wird an 2-Methylpropen addiert (analog zu Folie 22, Hart S. 105-106):

1. Reaktionsschritt



Carbokationen sind immer planar!

Das untere Produkt ist stabiler und somit langlebiger. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass dieses Carbokation auf ein Nukleophil trifft. Dieses Produkt ist also wahrscheinlicher.

Das obere Molekül ist ein primäres Carbokation, das untere Molekül ist ein tertiäres Carbokation.

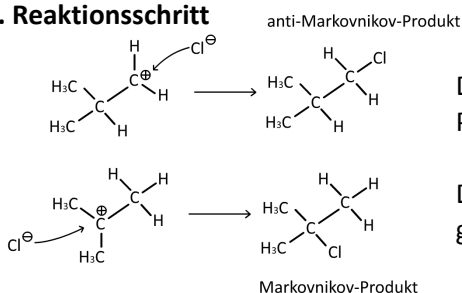
Das tertiäre Carbokation wird durch den +I-Effekt stabilisiert! (Markovnikov-Produkt)

Die Stabilität von Carbokationen ist wie folgt:

prim. Carbokat. > sek. Carbokat. > tert. Carbokat.

→ Größere Stabilität

2. Reaktionsschritt

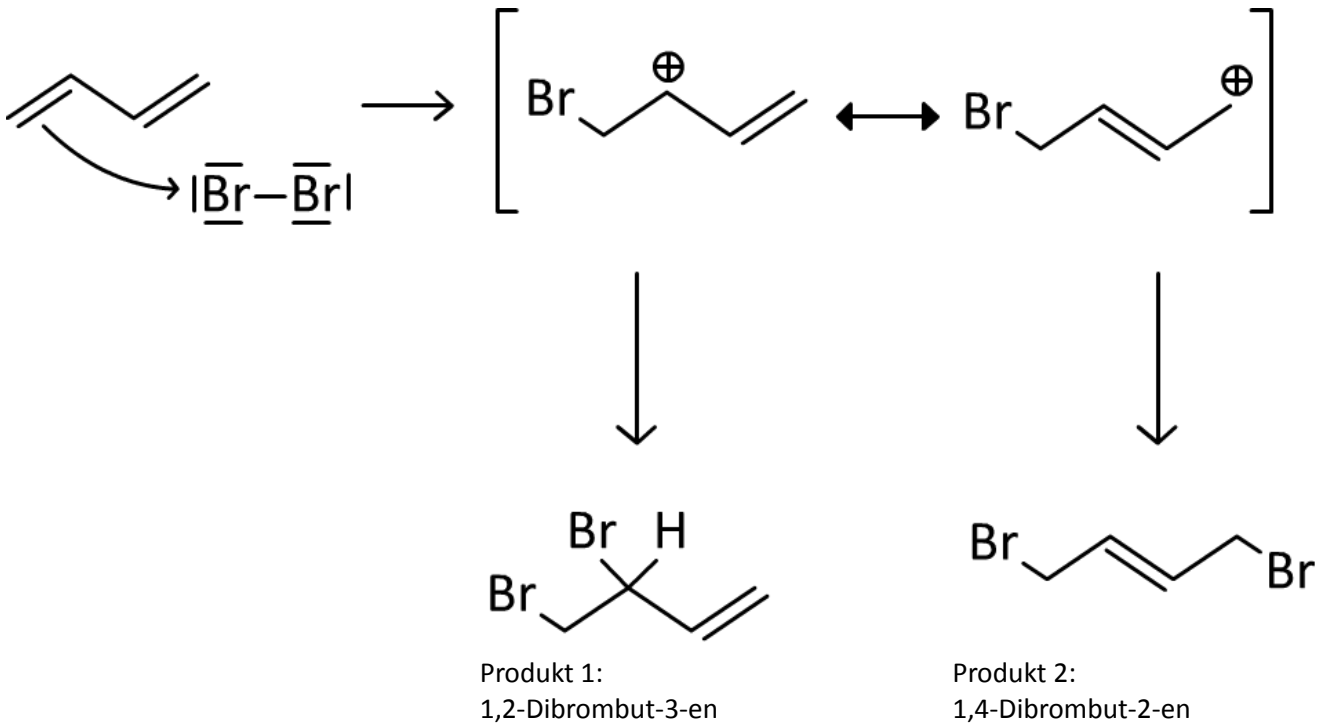


Das Produkt, welches unwahrscheinlicher ist wird anti-Markovnikov-Produkt genannt.

Das Produkt, welches wahrscheinlicher ist wird Markovnikov-Produkt genannt

Stereoselektivität (Zusatz)

Wenn Butadien mit Brom reagiert gibt es folgende Mesomerie:



Durch die Mesomerie gibt es nun zwei mögliche Produkte. Produkt 1 (1,2-Dibrombut-3-en) ist das „kinetische Produkt“: Es entsteht nach *kurzer Zeit* und bei *kalten Temperaturen*. Jedoch sind die beiden Bromatome sehr groß, so dass sie wechselwirken könnten. Deshalb ist das Produkt 2 (1,4-Dibrom-2-en) stabiler, da hier die großen Bromteilchen größt möglichen Abstand haben. Dieses „thermodynamische Produkt“ entsteht bei *hohen Temperaturen* und es benötigt vergleichsweise *viel Zeit*.

