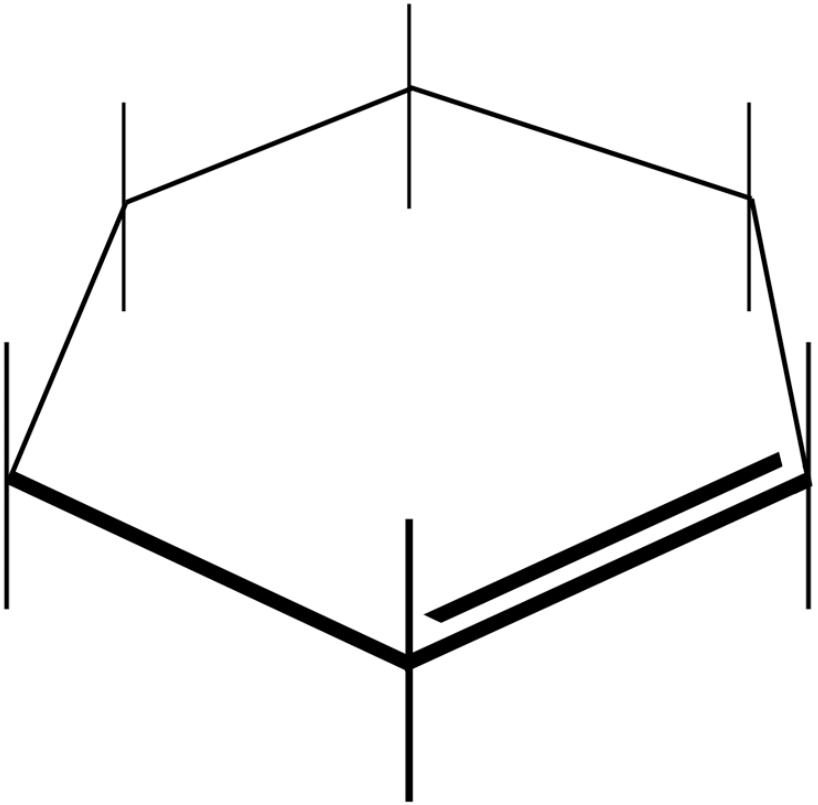
Bromierung von Cycloalkenen

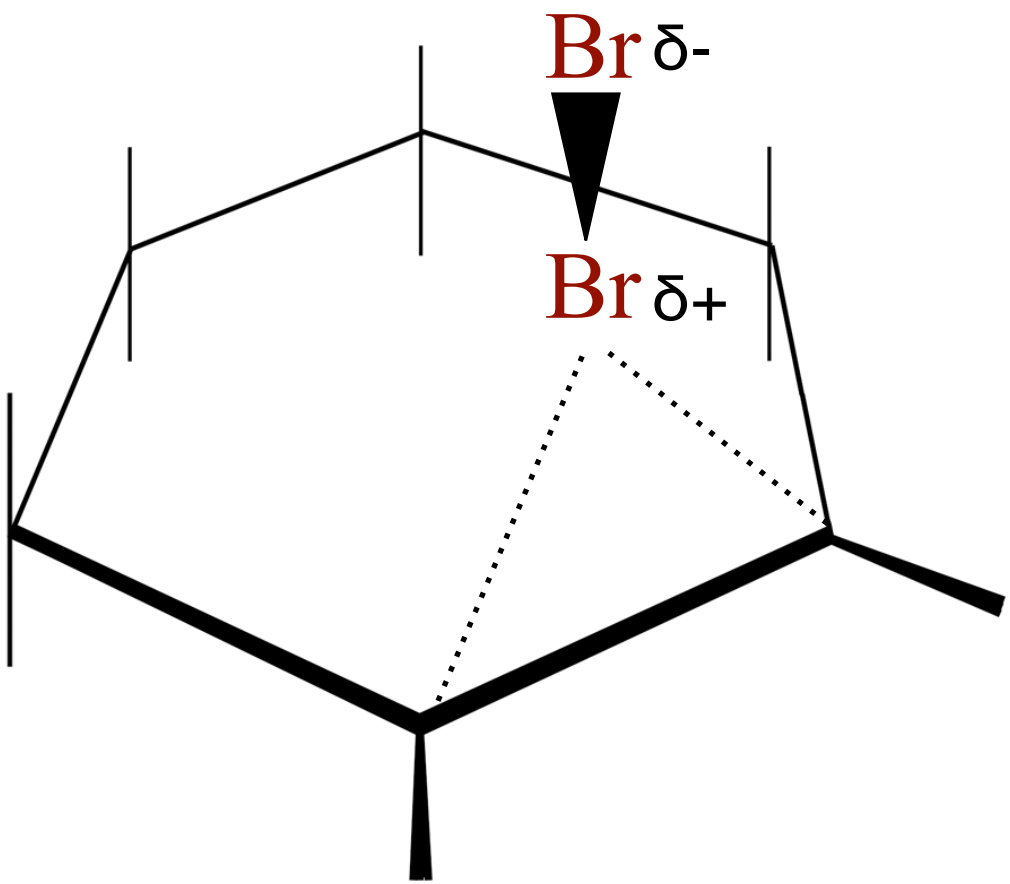


Br — Br

- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

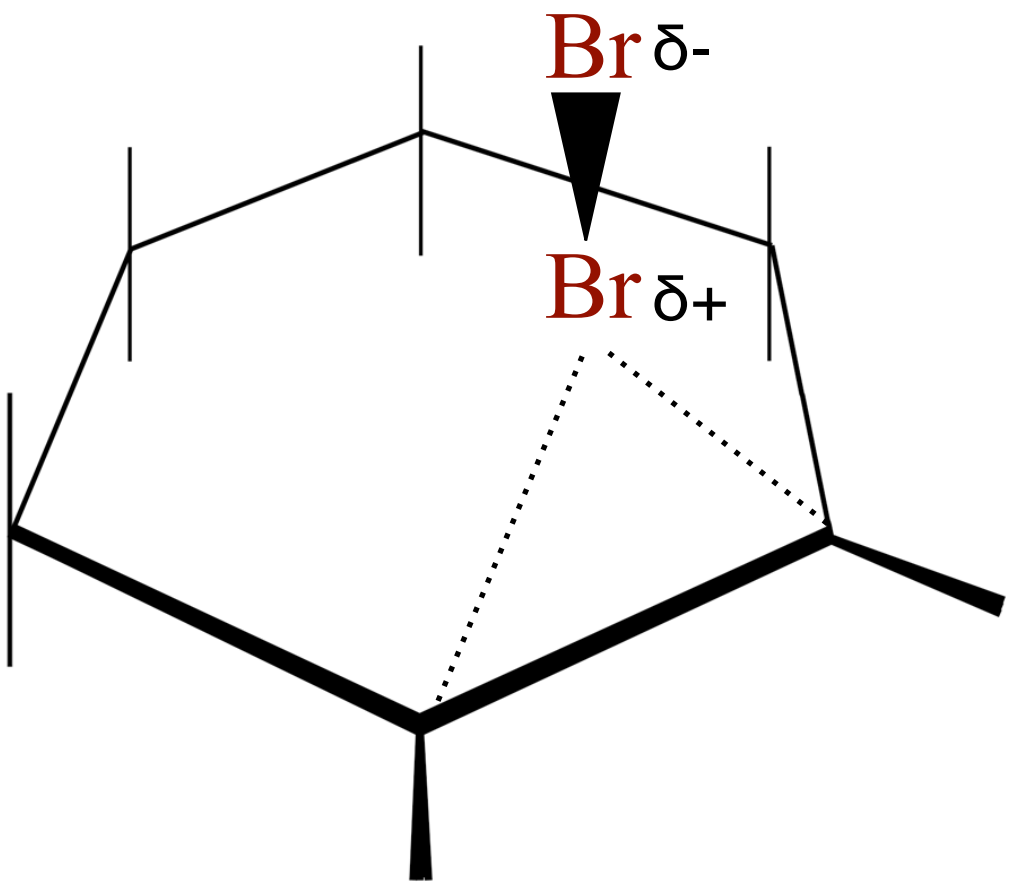
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- ---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

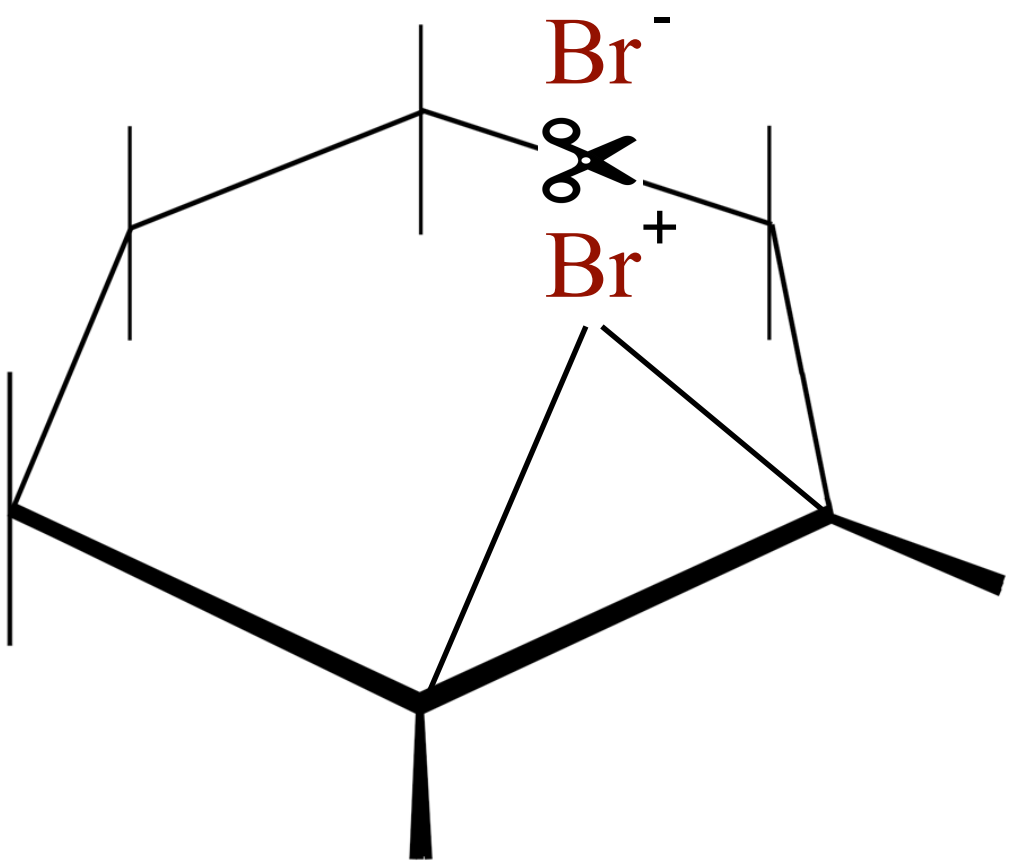
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

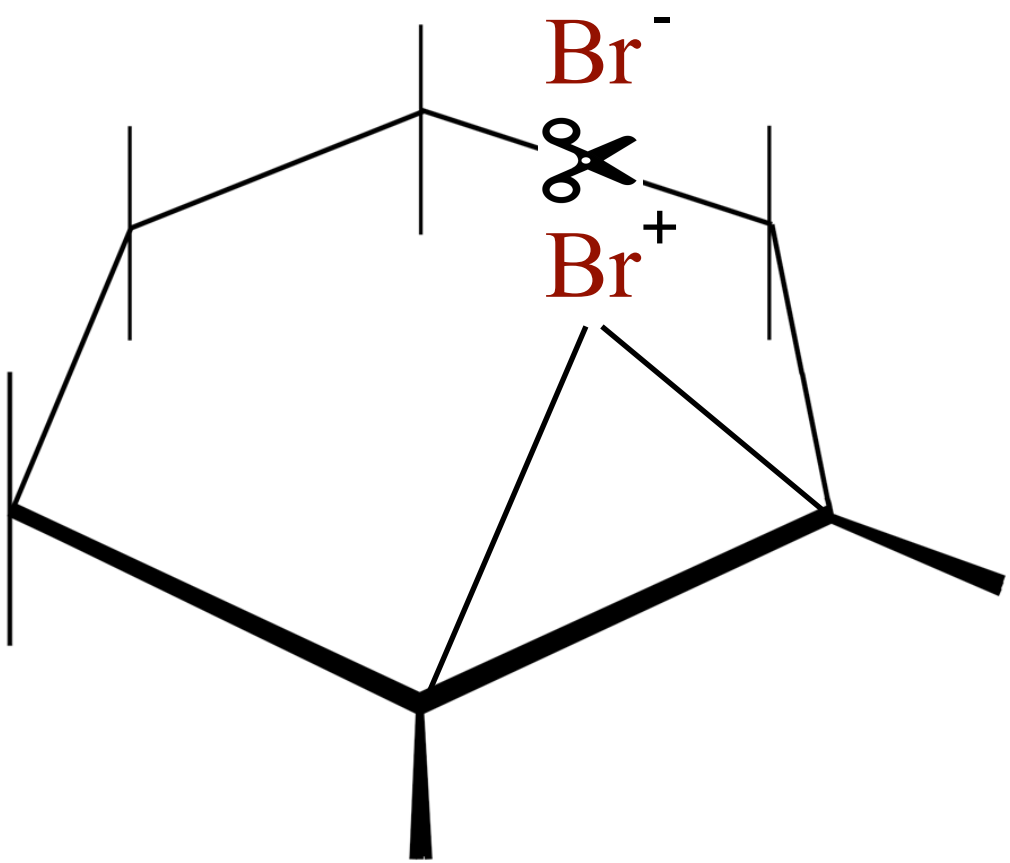
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.
- ---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

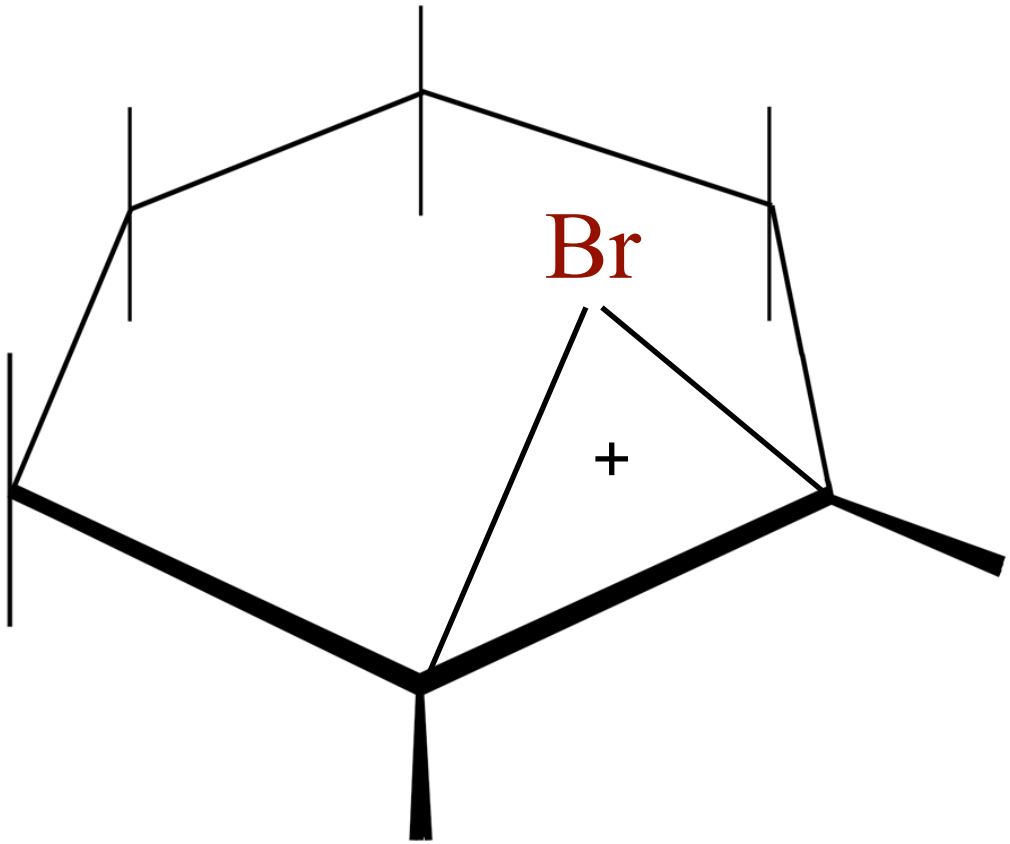
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.
- Heterolytische Trennung des Brom-Moleküls und
- Bildung des etwas stabileren sigma-Komplexes.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

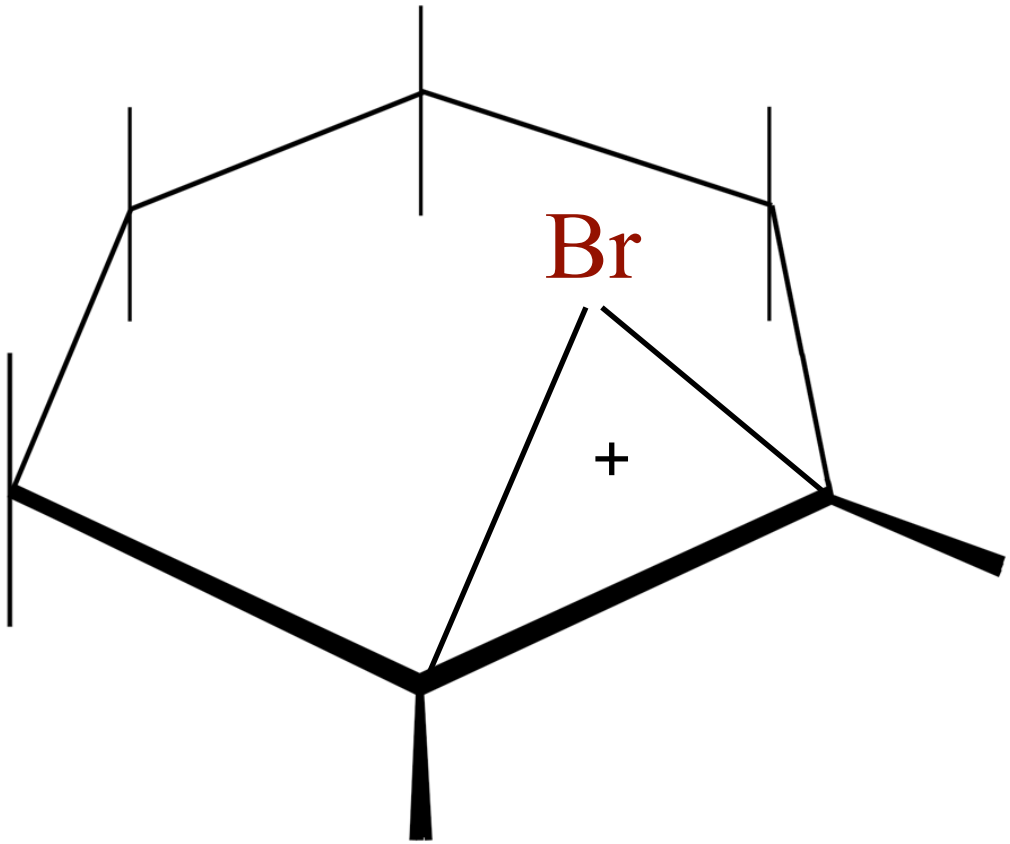
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.
- Heterolytische Trennung des Brom-Moleküls und
- Bildung des etwas stabileren sigma-Komplexes.
- ---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

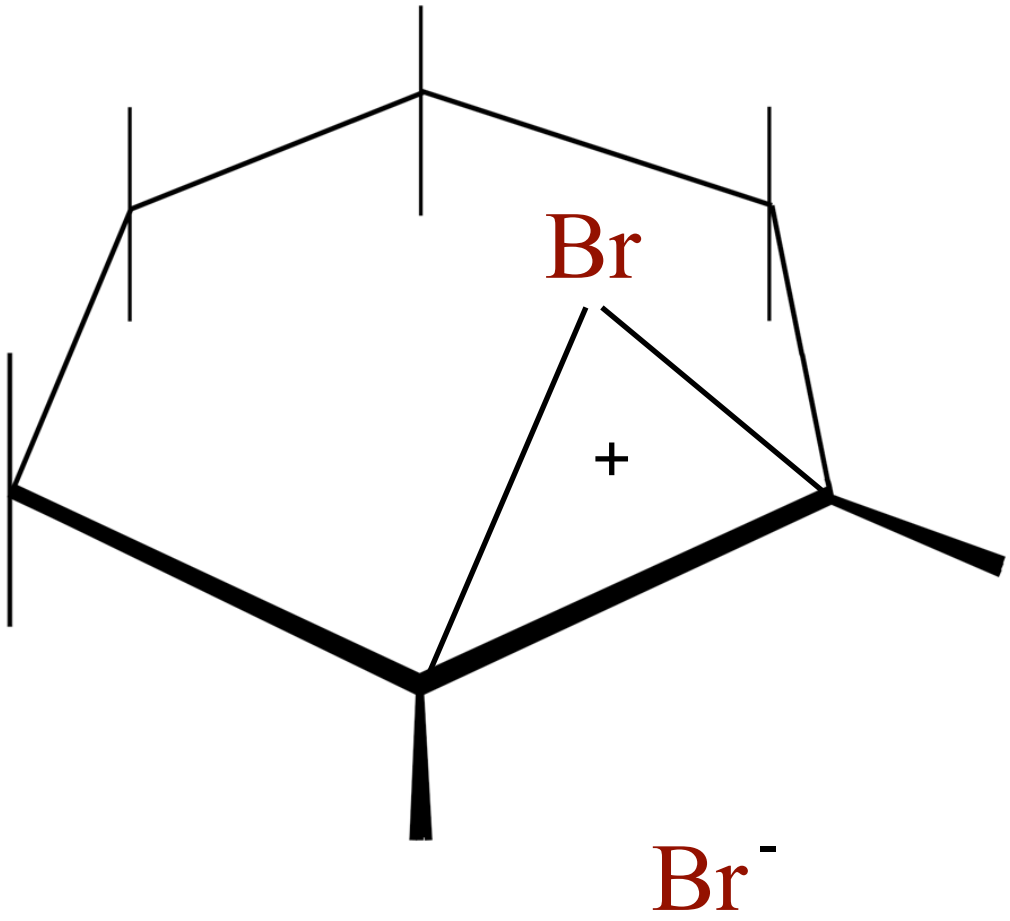
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.
- Heterolytische Trennung des Brom-Moleküls und
- Bildung des etwas stabileren sigma-Komplexes.
- Delokalisierung der positiven Ladung.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

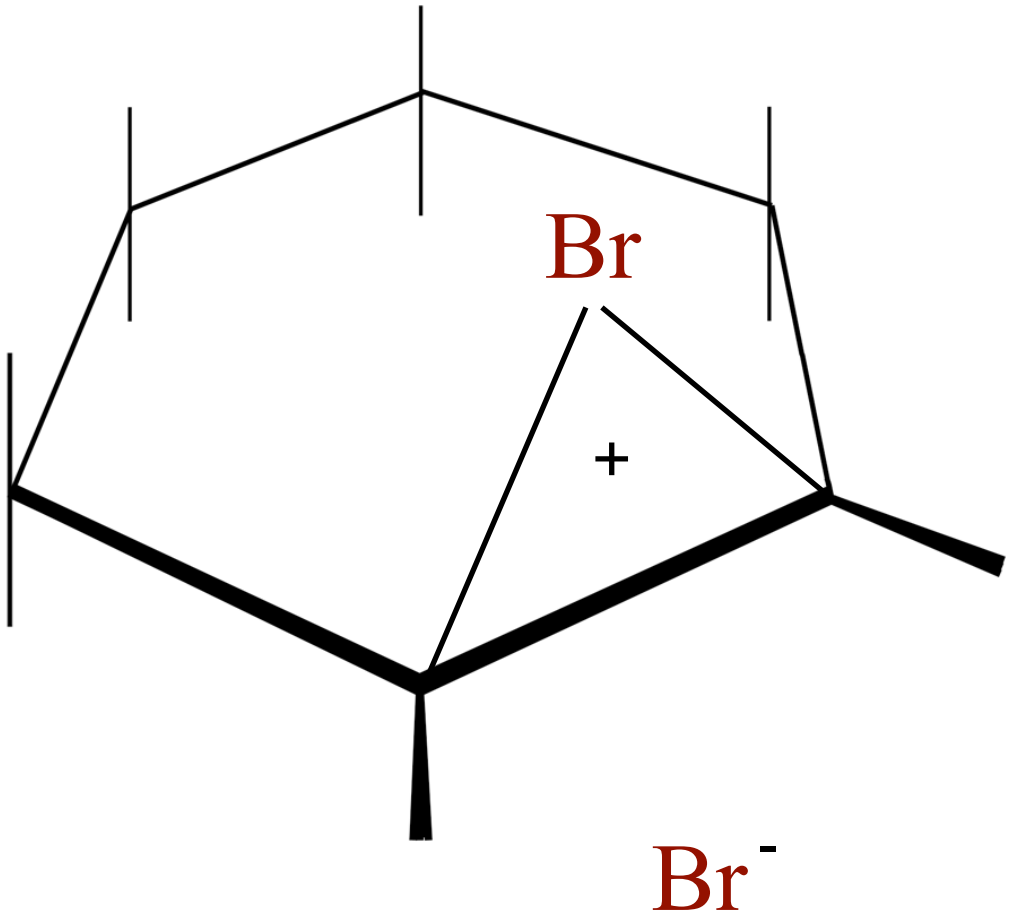
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.
- Heterolytische Trennung des Brom-Moleküls und
- Bildung des etwas stabileren sigma-Komplexes.
- Delokalisierung der positiven Ladung.
- ---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

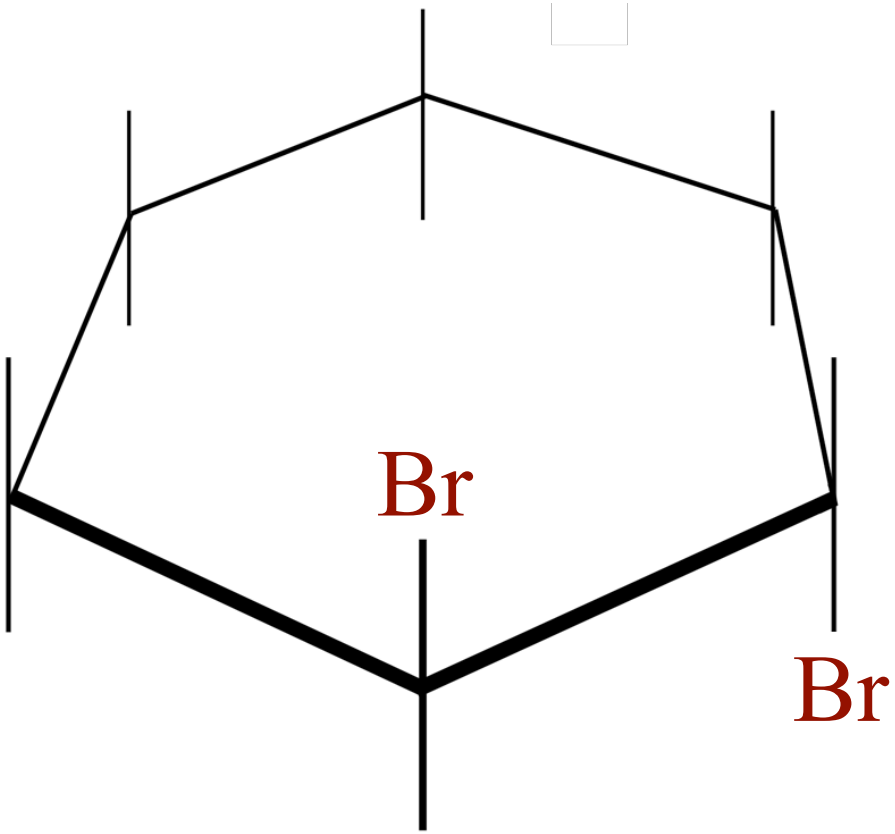
Bromierung von Cycloalkenen



- Zufällig kommt ein Br_2-Molekül in die Nähe der elektronenreichen Doppelbindung.
- Bildung des lockeren pi-Komplexes.
- Heterolytische Trennung des Brom-Moleküls und
- Bildung des etwas stabileren sigma-Komplexes.
- Delokalisierung der positiven Ladung.
- Angriff eines Bromid-Ions von der Rückseite!

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Cycloalkenen

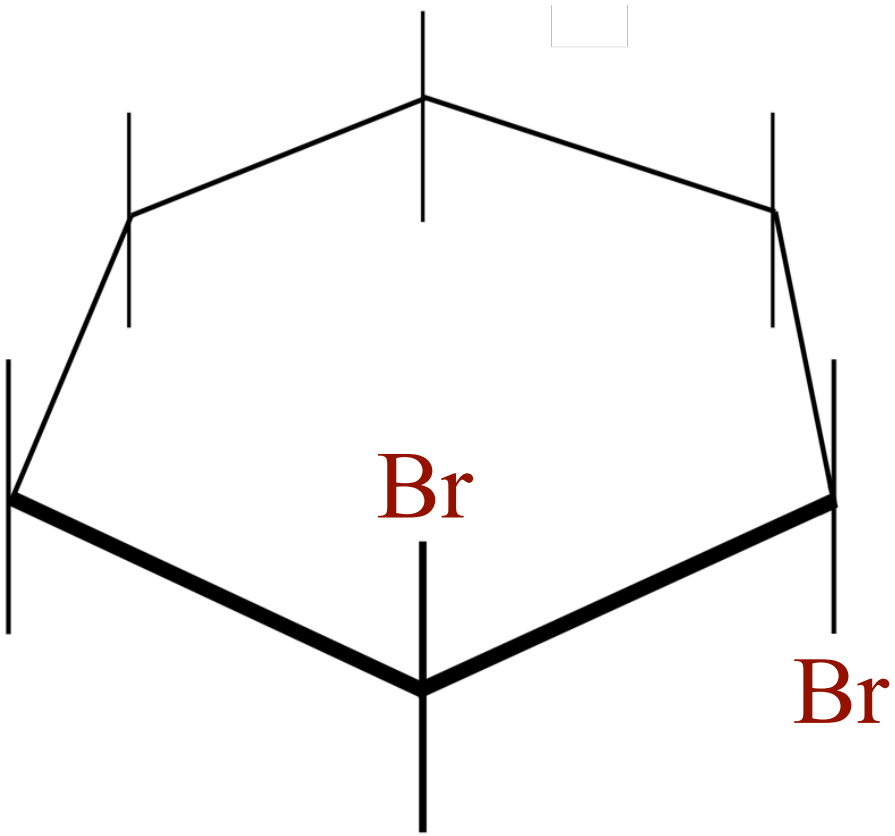


83% Ausbeute

- ---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Cycloalkenen

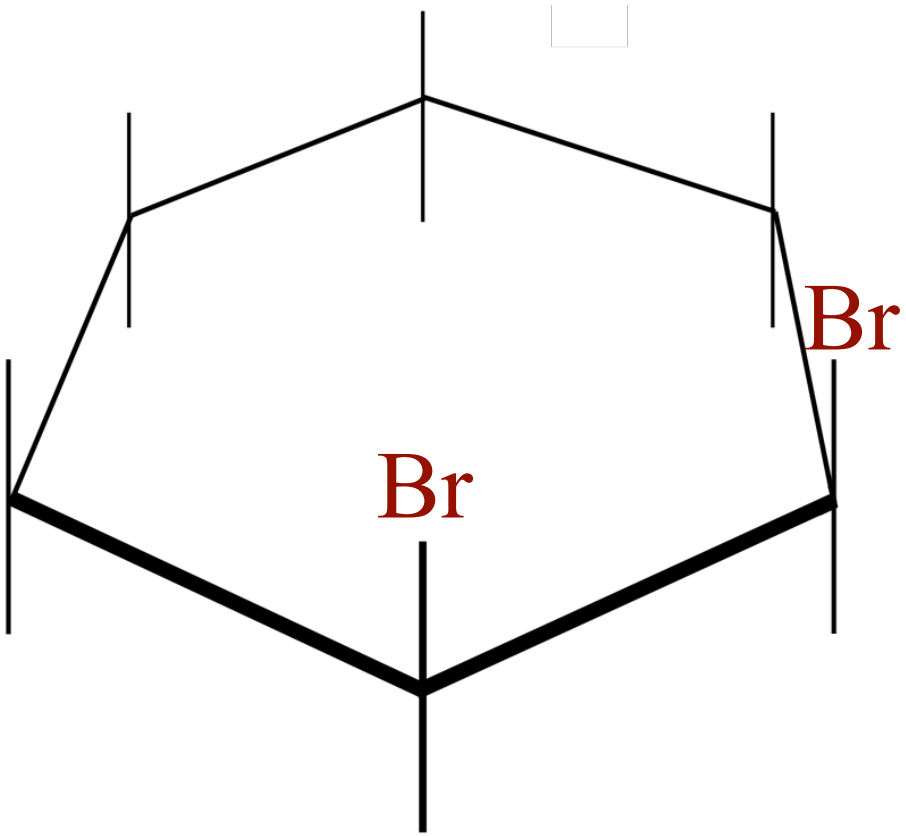


83% Ausbeute

- Bildung von *trans*-1,2-Dibrom-cyclohexan als Hauptprodukt.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Cycloalkenen

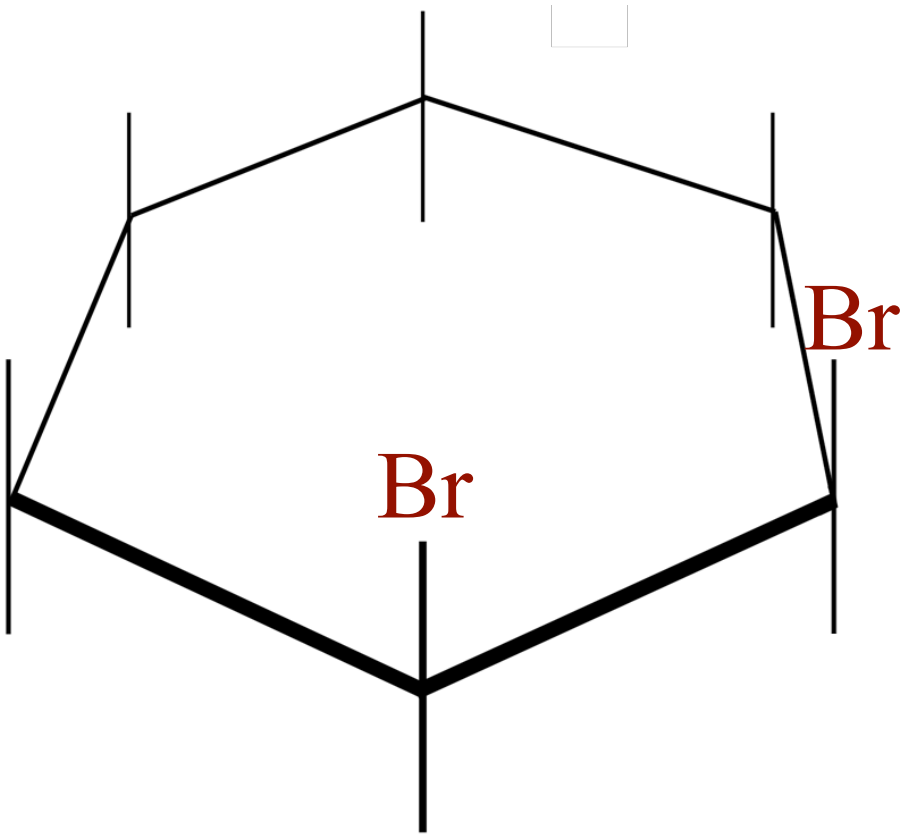


17% Ausbeute

- Bildung von *trans*-1,2-Dibrom-cyclohexan als Hauptprodukt.
- *cis*-1,2-Dibrom-cyclohexan entsteht so gut wie nicht.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Cycloalkenen



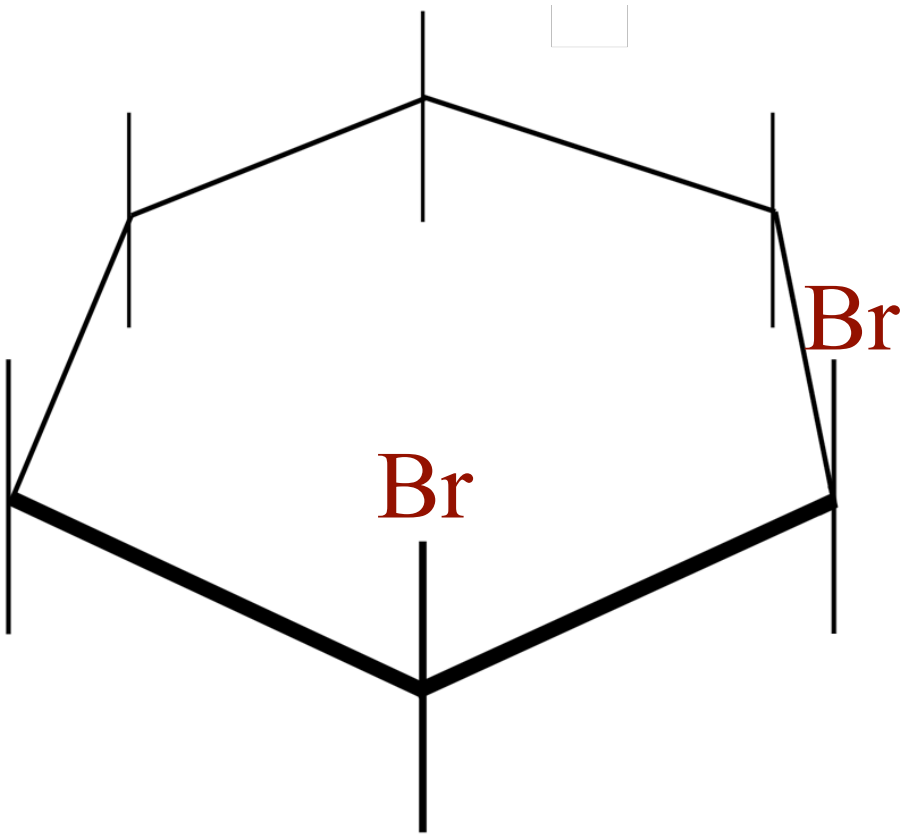
17% Ausbeute

- Bildung von *trans*-1,2-Dibrom-cyclohexan als Hauptprodukt.
- *cis*-1,2-Dibrom-cyclohexan entsteht so gut wie nicht.

Was ist damit eigentlich bewiesen?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Cycloalkenen



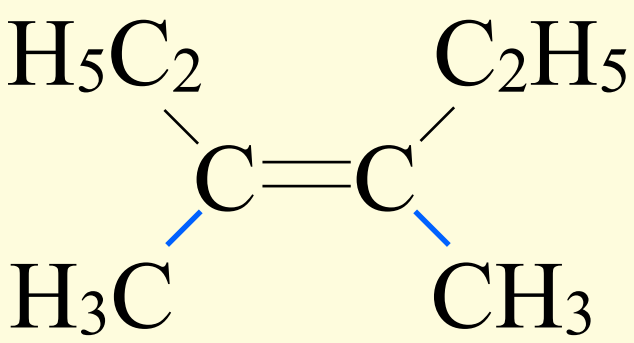
17% Ausbeute

- Bildung von *trans*-1,2-Dibrom-cyclohexan als Hauptprodukt.
- *cis*-1,2-Dibrom-cyclohexan entsteht so gut wie nicht.

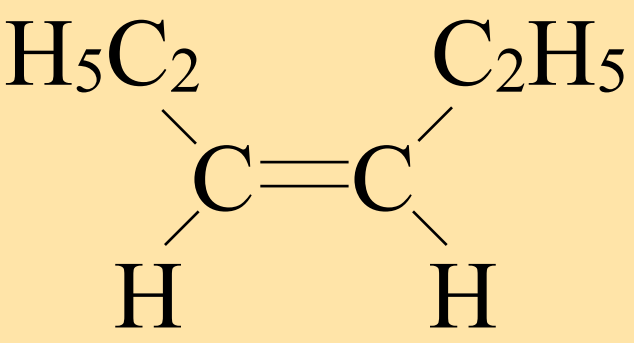
Damit ist bewiesen, dass Bromid-Ionen tatsächlich einen **Rückseitenangriff** durchführen.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

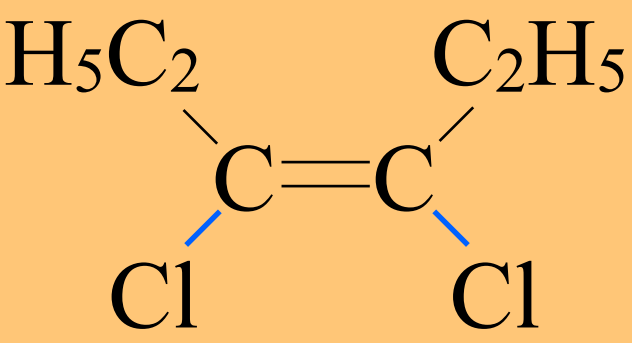
Bromierung von Alkenen



0,3 Sekunden



4 Sekunden



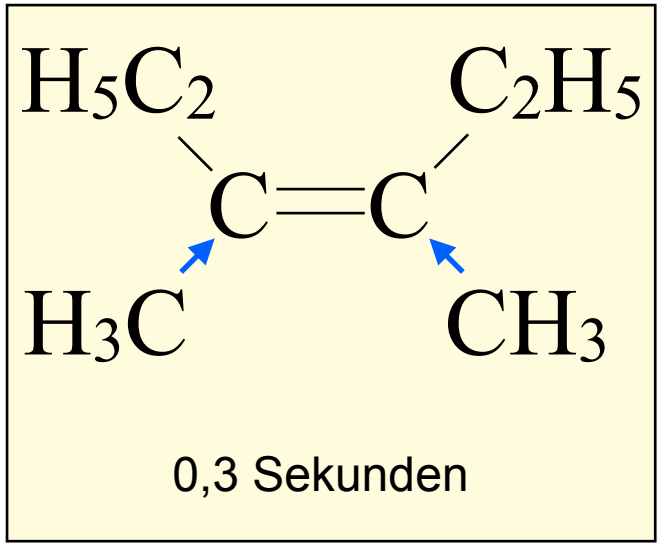
7 Minuten

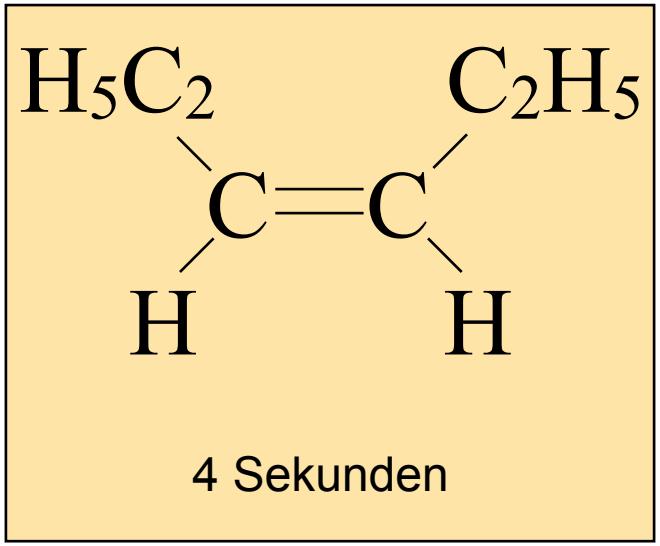
Drei verschiedene Alkene wurden bromiert.
Die Zeit bis zur völligen Entfärbung des Broms wurde gemessen.

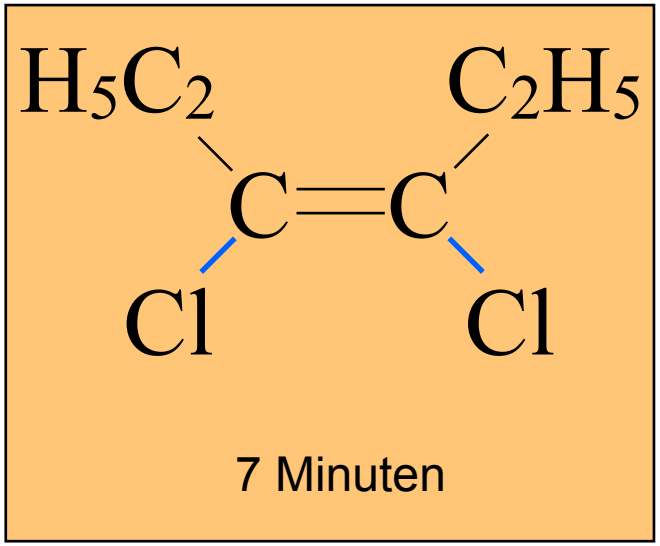
Erklären Sie die vorliegenden Befunde!

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Alkenen





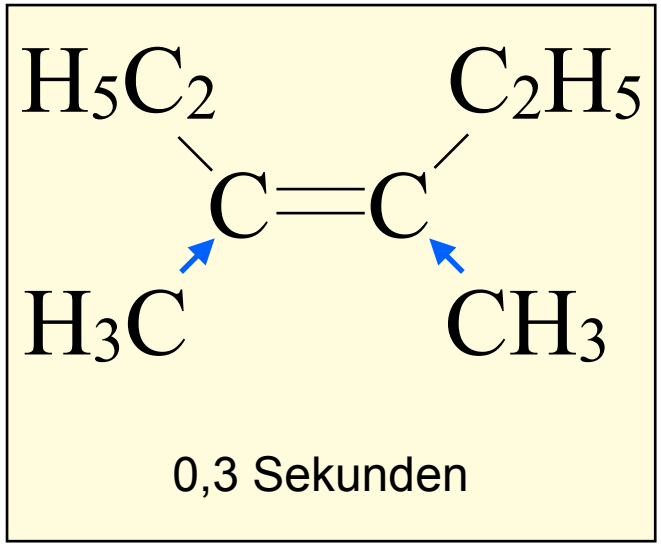


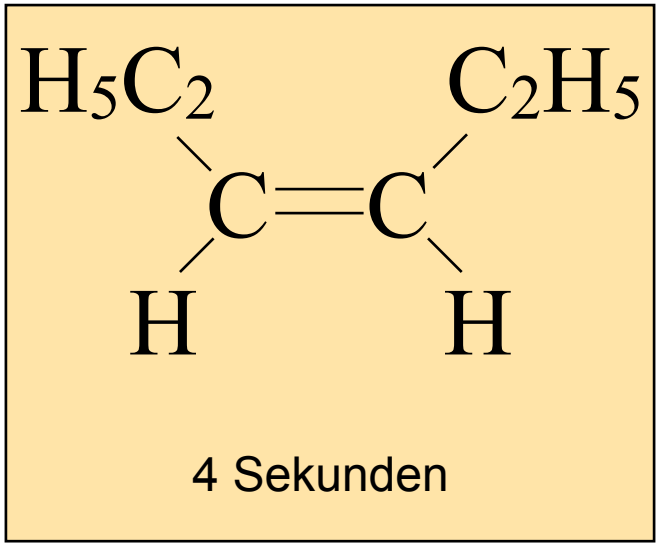
+I-Effekt der beiden Methyl-gruppen.

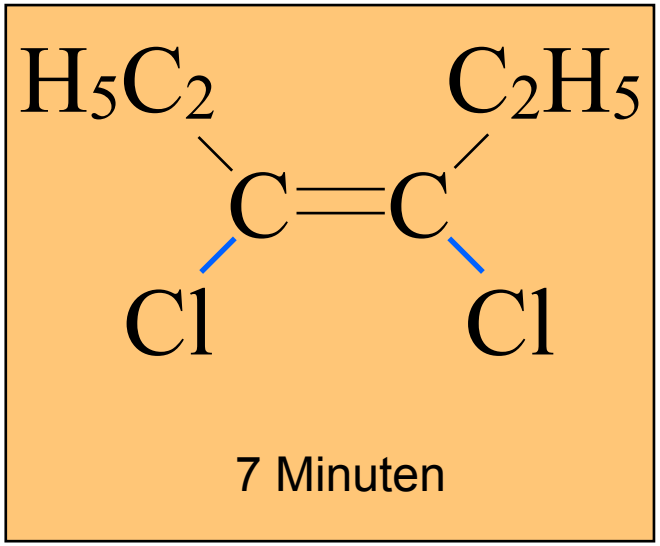
---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Alkenen







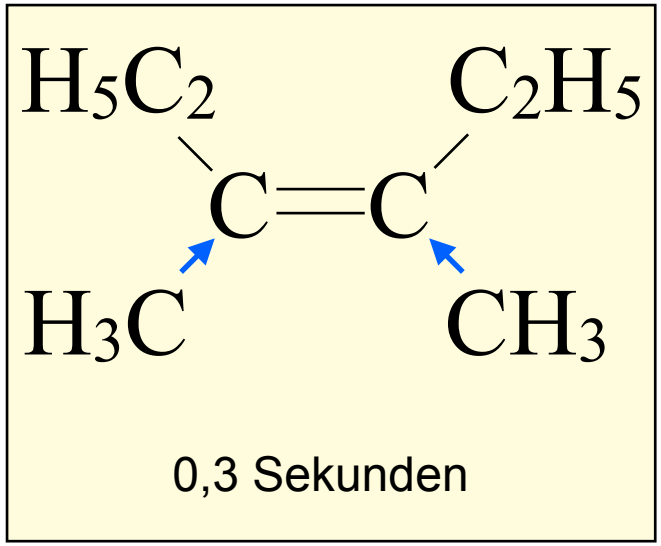
+I-Effekt der beiden Methyl-gruppen.

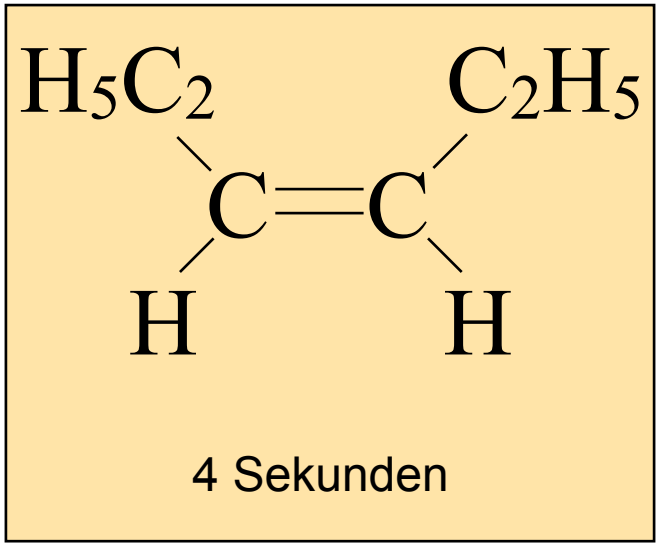
Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

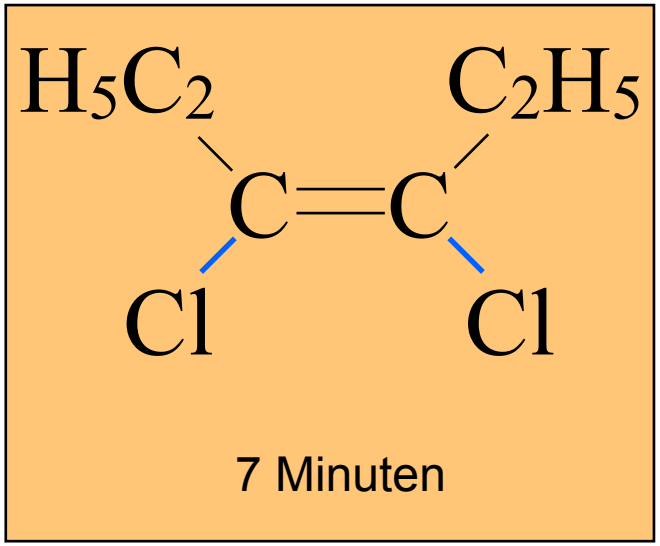
---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Alkenen







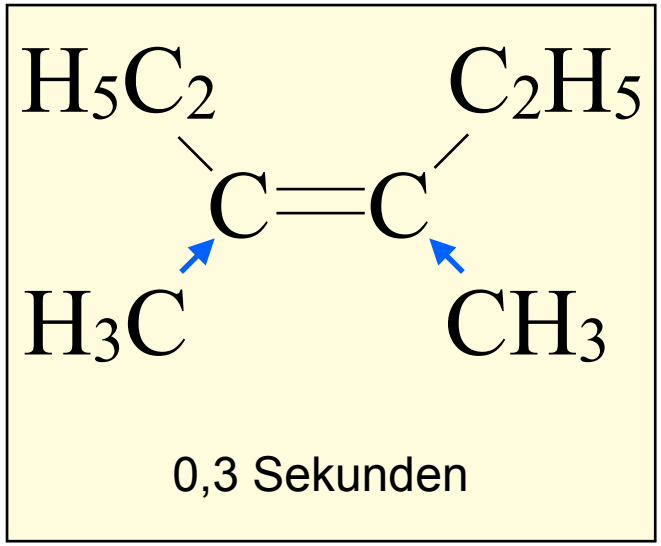
+I-Effekt der beiden Methyl-gruppen.

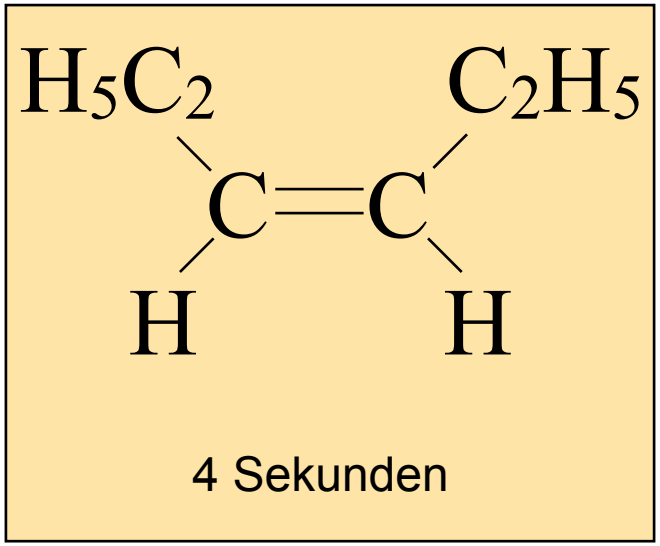
Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

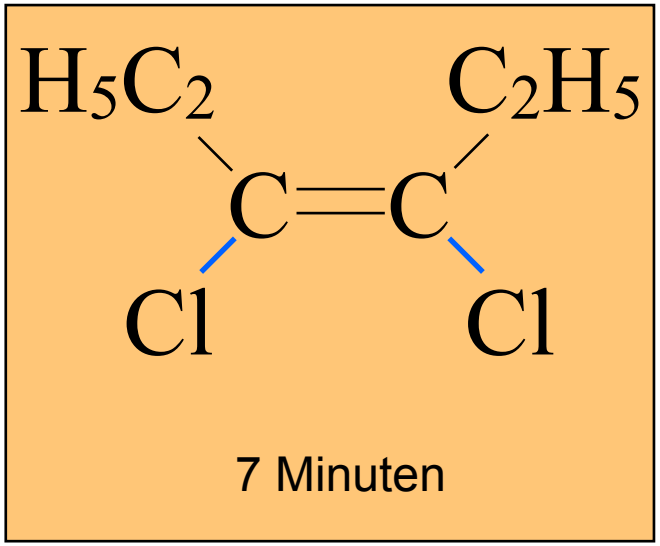
Das Alken wird reaktiver!

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Alkenen







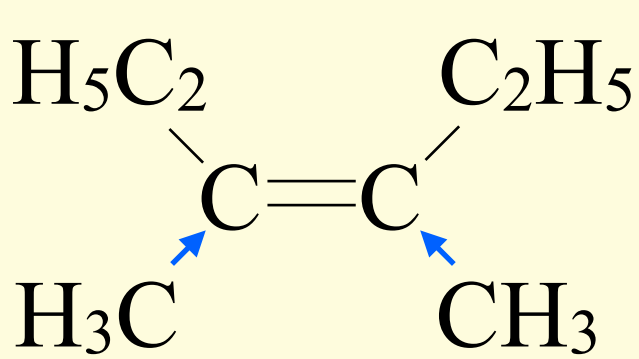
+I-Effekt der beiden Methyl-gruppen. ---?

Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

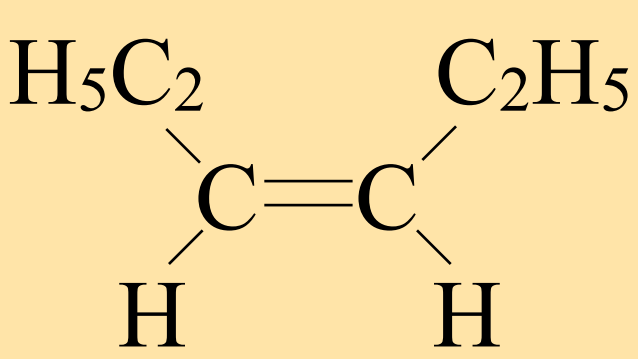
Das Alken wird reaktiver!

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

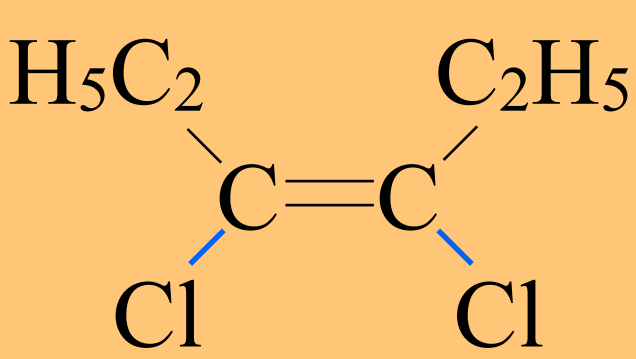
Bromierung von Alkenen



0,3 Sekunden



4 Sekunden



7 Minuten

+I-Effekt der beiden Methylgruppen.

Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

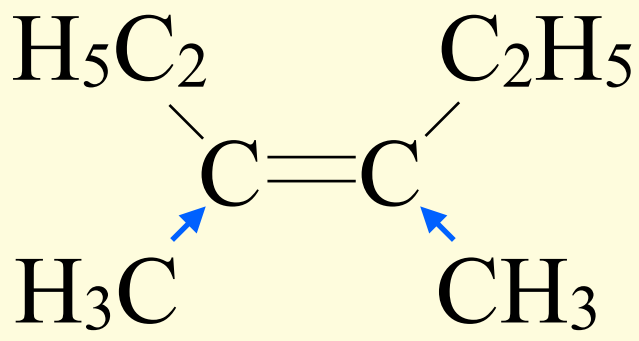
Das Alken wird reaktiver!

Kein induktiver Effekt der beiden H-Atome.

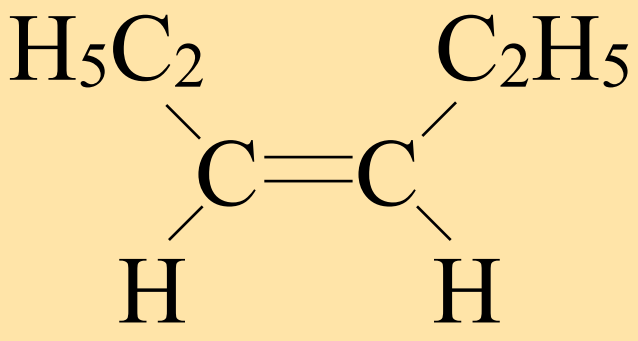
Die Elektronendichte wird nicht erhöht.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

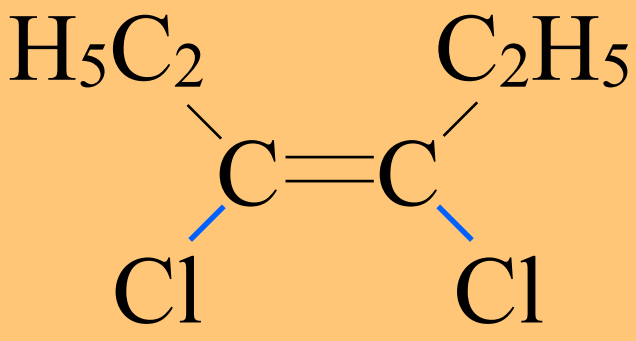
Bromierung von Alkenen



0,3 Sekunden



4 Sekunden



7 Minuten

+I-Effekt der beiden Methyl-gruppen.

Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

Das Alken wird reaktiver!

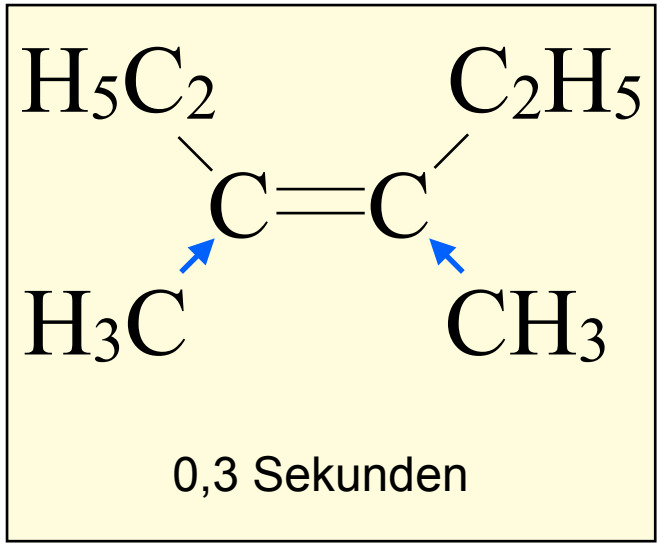
Kein induktiver Effekt der beiden H-Atome.

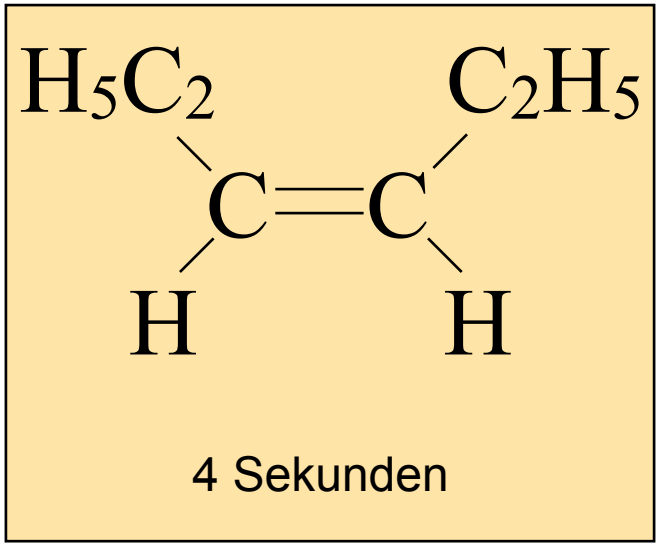
Die Elektronendichte wird nicht erhöht.

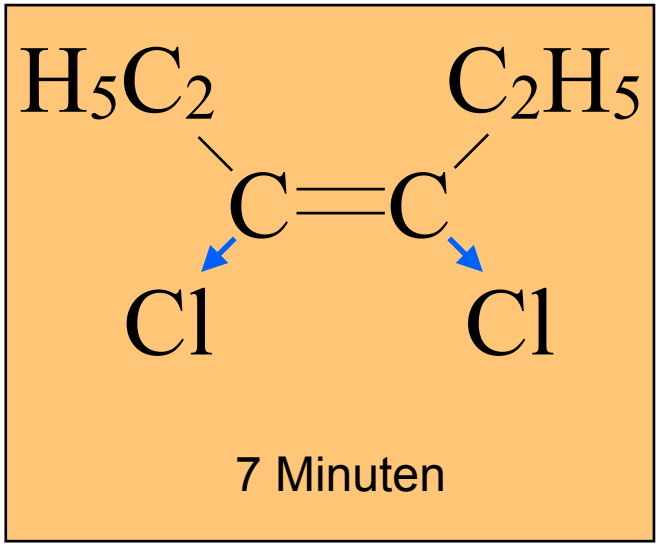
---?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Alkenen







+I-Effekt der beiden Methyl-gruppen.

Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

Das Alken wird reaktiver!

Kein induktiver Effekt der beiden H-Atome.

Die Elektronendichte wird nicht erhöht.

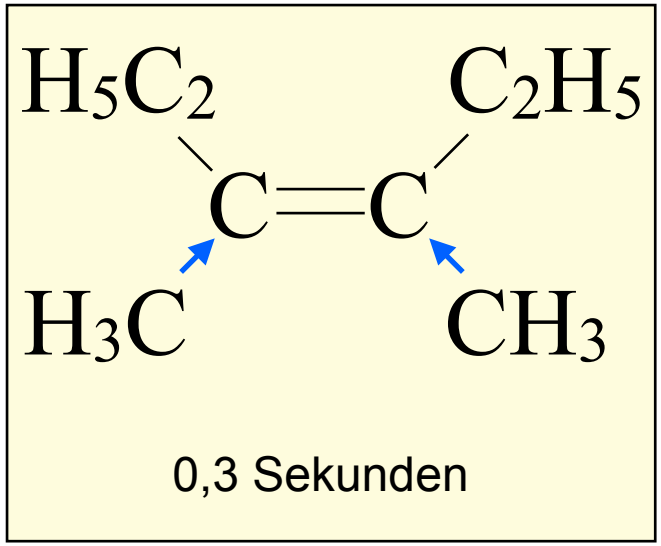
-I-Effekt der beiden Chlor-Atome.

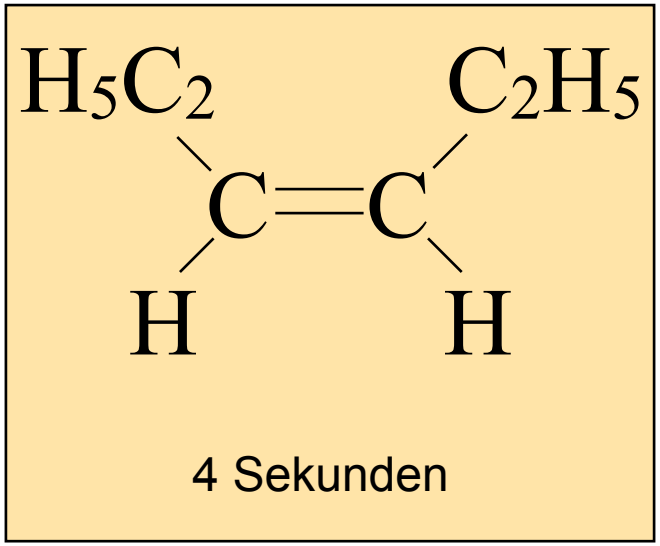
Die Elektronendichte wird verringert.

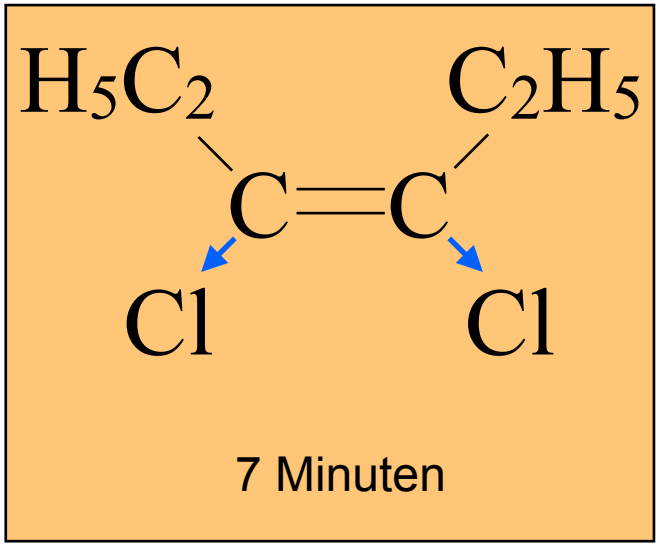
Das Alken wird weniger reaktiv.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Bromierung von Alkenen







+I-Effekt der beiden Methylgruppen.

Die Elektronendichte der Doppelbindung wird erhöht.

Das Alken wird reaktiver!

Kein induktiver Effekt!

Was ist damit eigentlich bewiesen?

Die Elektronendichte wird nicht erhöht.

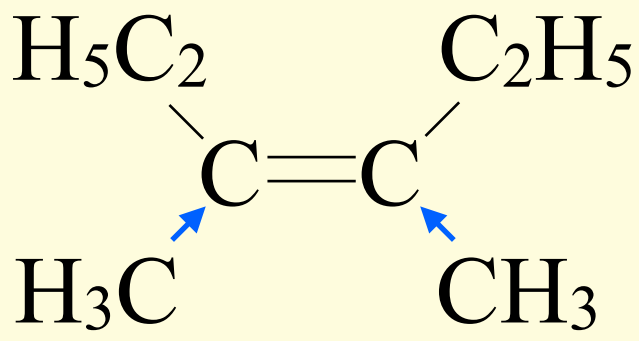
-I-Effekt der beiden Chlor-Atome.

Die Elektronendichte wird verringert.

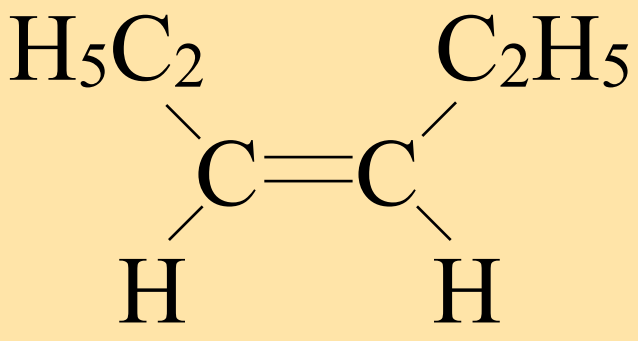
Das Alken wird weniger reaktiv.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

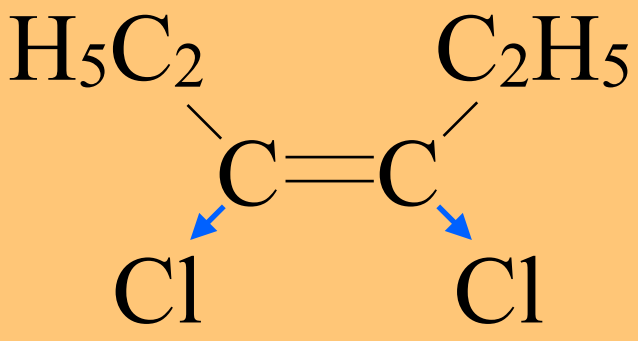
Bromierung von Alkenen



0,3 Sekunden



4 Sekunden



7 Minuten

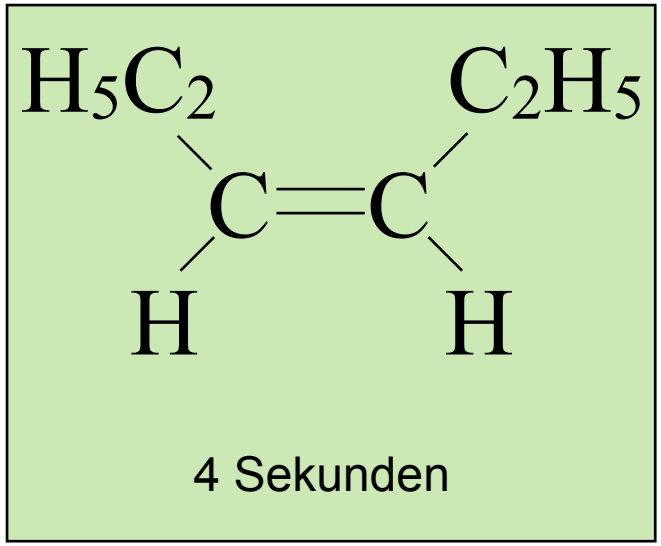
Was ist damit eigentlich bewiesen?

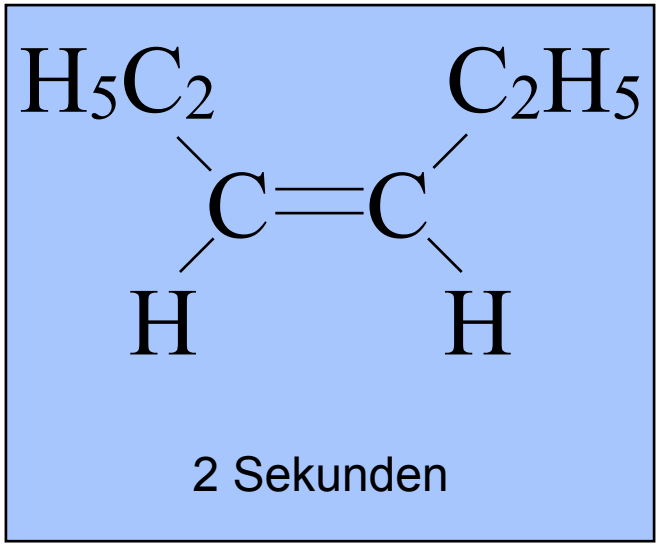
Die Elektronendichte an der C=C-Doppelbindung spielt eine entscheidende Rolle bei der elektrophilen Addition.

Je höher die Elektronendichte, desto reaktiver das Alken.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus





Lösemittel für Brom:
Tetrachlormethan CCl_4.

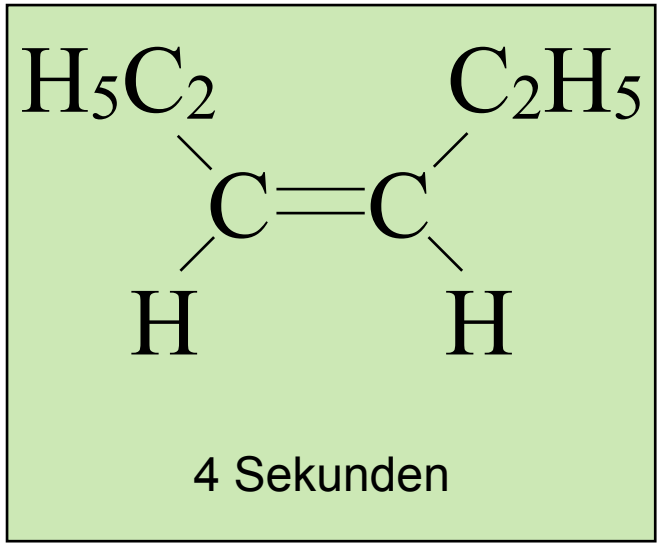
Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH.

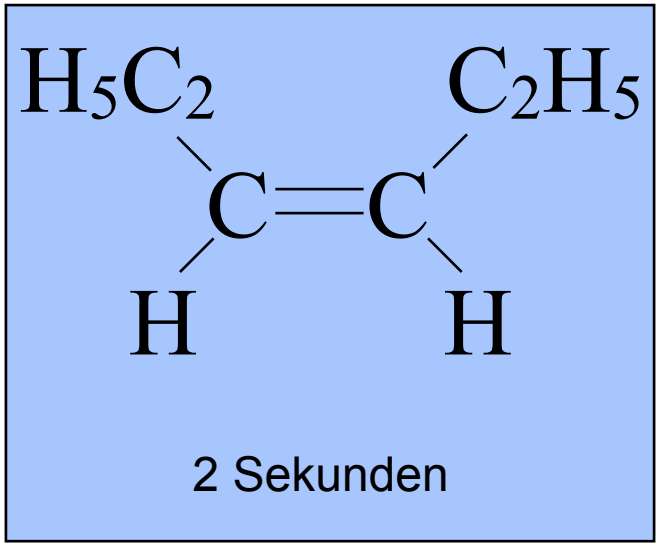
Erklären Sie die vorliegenden Befunde!

3-Hexen wurde bromiert.
Die Zeit bis zur völligen Entfärbung des Broms wurde gemessen.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus





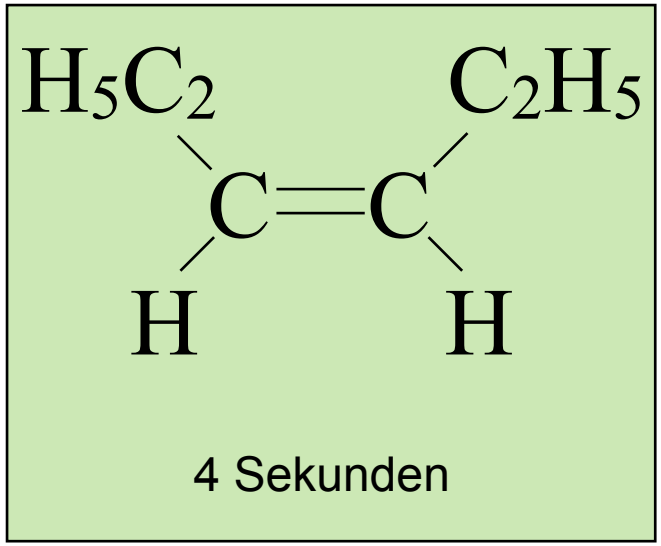
Lösemittel für Brom:
Tetrachlormethan CCl_4.

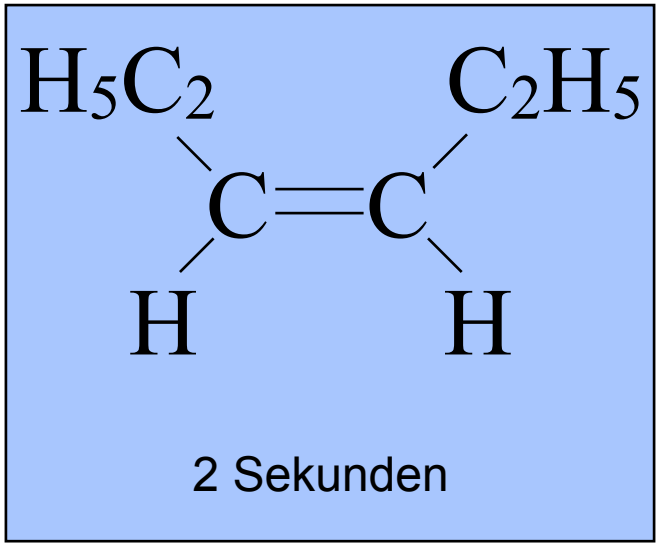
Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH.

In polaren Lösemitteln wie Ethanol wird der induzierte Br_2-Dipol stabilisiert, daher bildet sich das Bromonium-Ion schneller.
In unpolaren Lösemitteln wie CCl_4 tritt dieser **Lösemitteleffekt** nicht auf.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus





Lösemittel für Brom:
Tetrachlormethan CCl_4.

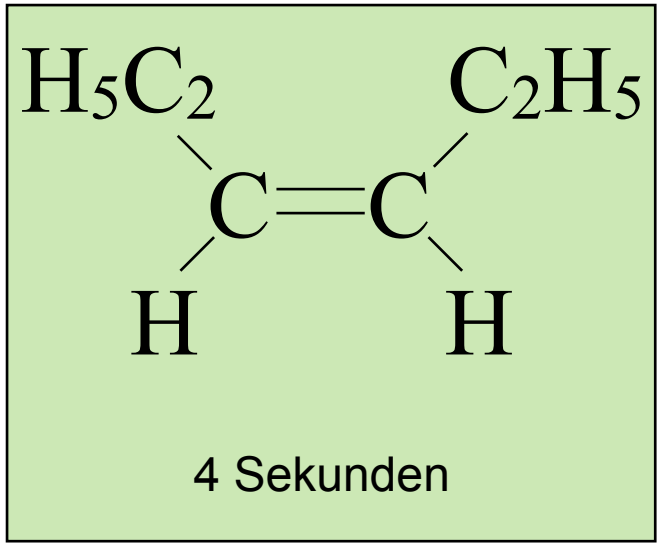
Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH.

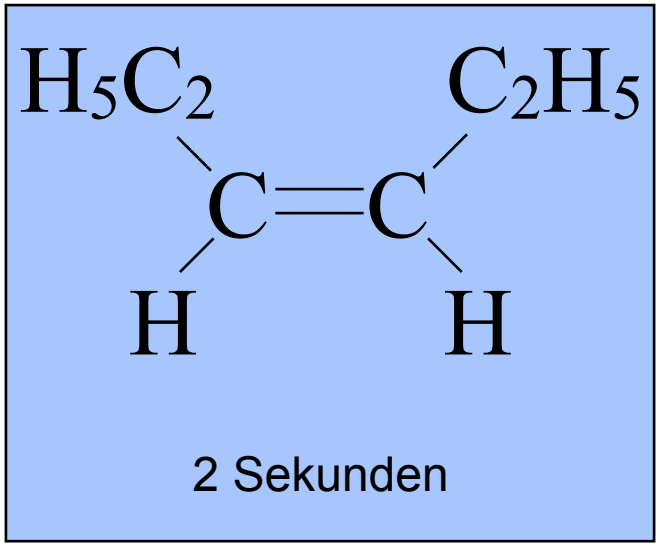
Was ist damit eigentlich bewiesen?

In polaren Lösemitteln wie Ethanol wird der induzierte Br_2-Dipol stabilisiert, daher bildet sich das Bromonium-Ion schneller.
In unpolaren Lösemitteln wie CCl_4 tritt dieser **Lösemitteleffekt** nicht auf.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus





Lösemittel für Brom:
Tetrachlormethan CCl_4.

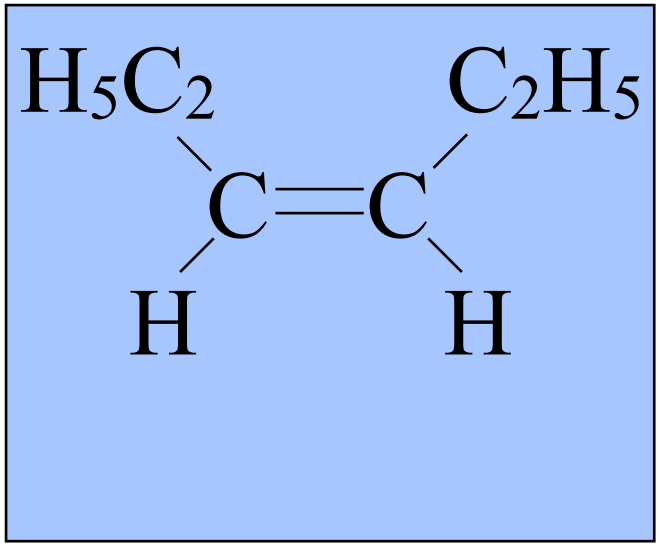
Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH.

Was ist damit eigentlich bewiesen?

Bei der elektrophilen Addition - zumindest bei der Bromierung - induziert die Doppelbindung im Br_2-Molekül einen Dipol.
Damit ist ein entscheidender Schritt des A_E-Mechanismus bewiesen!

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus



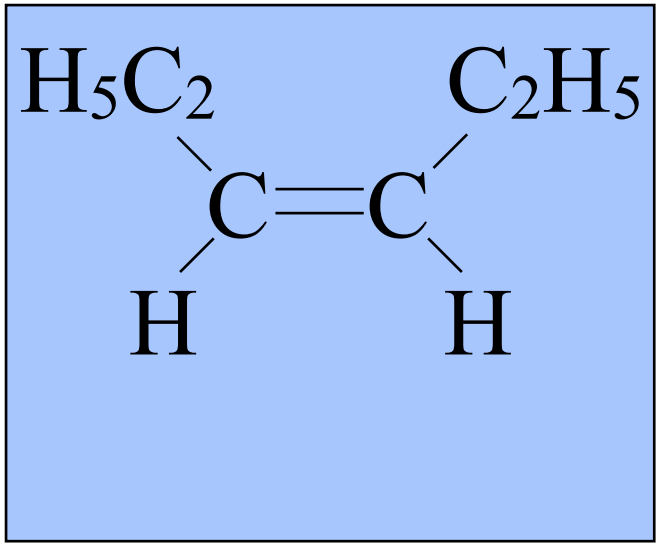
Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH + etwas H_2O.

Erklären Sie die vorliegenden Befunde!

3-Hexen wurde bromiert.
Neben 3,4-Dibrom-hexan erhielt man 3-Brom-hexan-4-ol und 4-Brom-hexan-3-ol.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus



Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH + etwas H_2O.

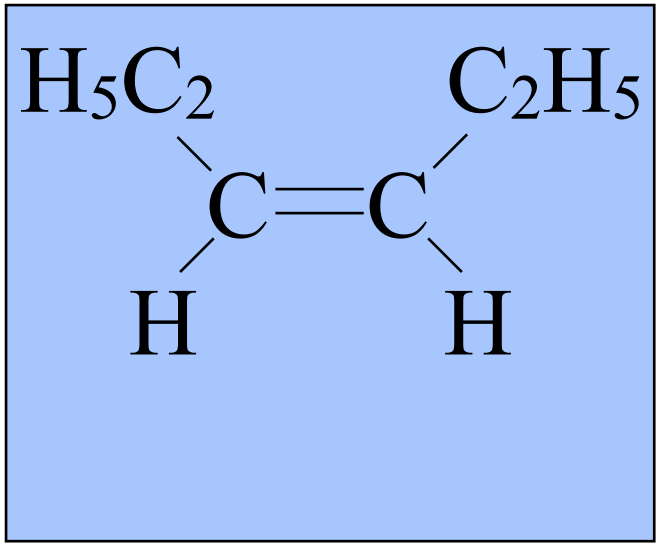
Wasser kann durch Autoprotolyse OH^--Ionen und H_3O^+-Ionen bilden.

Die OH^--Ionen können nun das Bromonium-Ion von der Rückseite angreifen, und es entsteht ein Gemisch aus

- 3,4-Dibrom-hexan,
- 3-Brom-hexanol-4 und
- 4-Brom-hexanol-3.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus



Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH + etwas H_2O.

Wasser kann durch Autoprotolyse OH^--Ionen und H_3O^+-Ionen bilden.

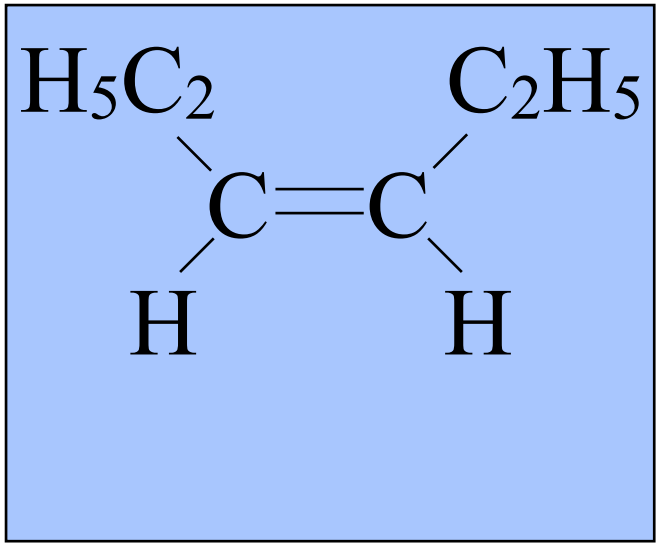
Die OH^--Ionen können nun das Bromonium-Ion von der Rückseite angreifen, und es entsteht ein Gemisch aus

- 3,4-Dibrom-hexan,
- 3-Brom-hexanol-4 und
- 4-Brom-hexanol-3.

Was ist damit eigentlich bewiesen?

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017

Belege für den Mechanismus



Lösemittel für Brom:
Ethanol C_2H_5OH + etwas H_2O.

Es wurde ein wichtiger Teilschritt der elektrophilen Addition bewiesen:

Es bildet sich im Laufe der A_E ein positiv geladenes Carbenium-Ion, an das sich negativ geladene Hydroxid-Ionen anlagern können.

© Ulrich Helmich 2015 bis 2017