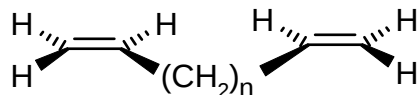


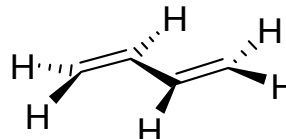
Vorlesung 24

Verbindungen mit zwei und mehr CC-Doppelbindungen



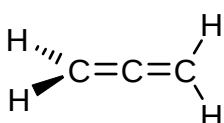
Isolierte Doppelbindungen:

Die π -Systeme sind durch ein oder mehrere sp^3 -Zentren voneinander getrennt.



Konjugierte Doppelbindungen:

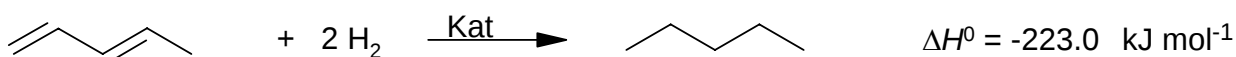
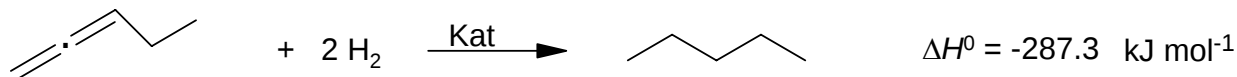
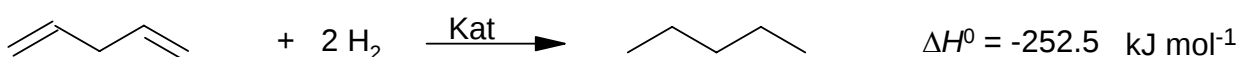
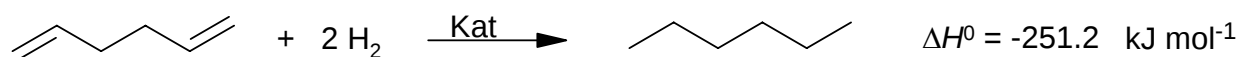
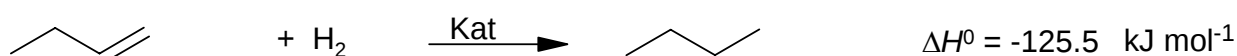
Doppelbindungen sind durch **eine** Einfachbindung voneinander getrennt.



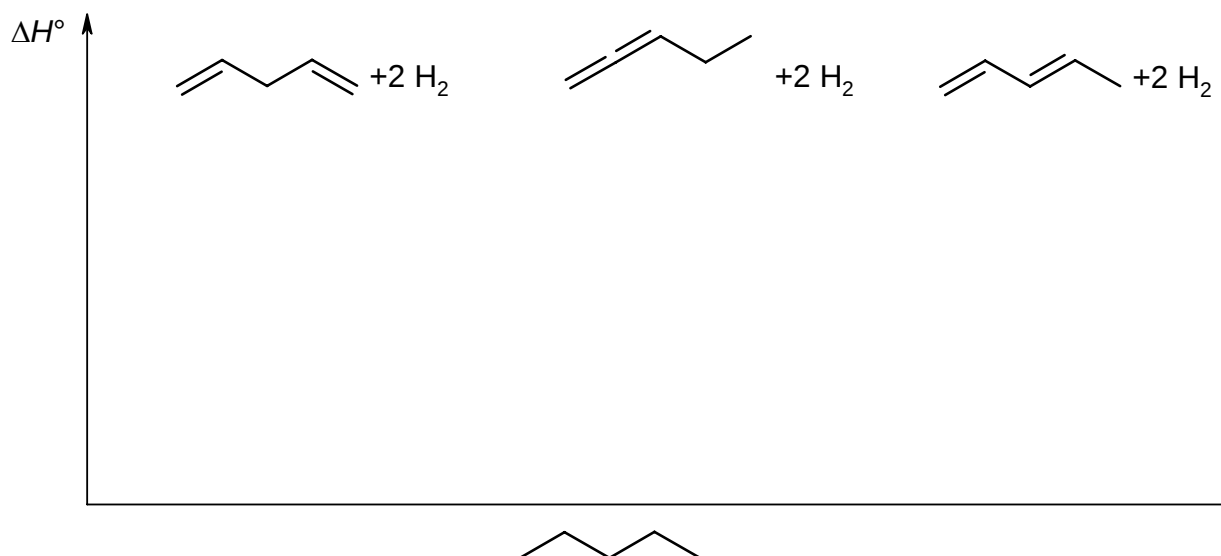
Kumulierte Doppelbindungen:

Zwei Doppelbindungen gehen vom gleichen Zentrum aus.

Vergleich des Energieinhalts isolierter, kumulierter und konjugierter Doppelbindungen

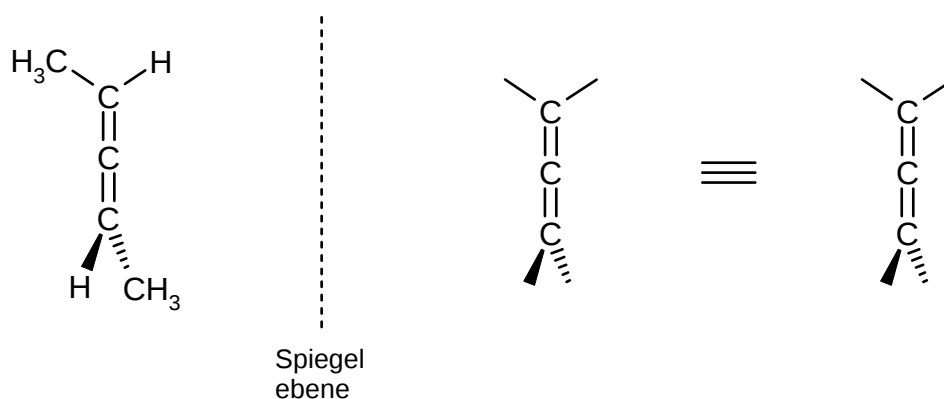


Verbindungen mit zwei Doppelbindungen, die durch mindestens einen sp^3 -Kohlenstoff voneinander getrennt sind (**isolierte Doppelbindungen**), zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten wie einfache Alkene.

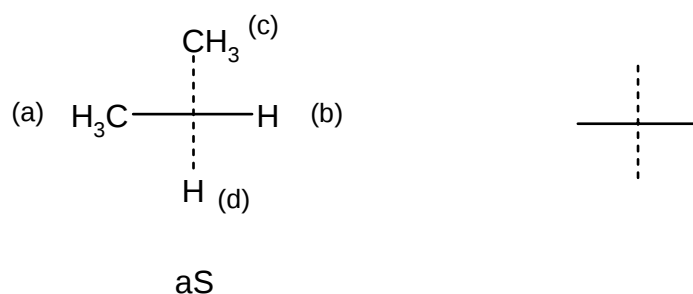


Kumulierte Doppelbindungen (in Allenen) haben hohen Energieinhalt.

Axiale Chiralität: Obwohl Penta-2,3-dien kein Asymmetriezentrum besitzt, ist es chiral, d. h., es existieren zwei Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten (Vollhardt, 3. Aufl., S. 573-574, 4. Aufl. S. 638-639).



Um die Konfiguration eines Moleküls mit Chiralitätsachse zu spezifizieren, benötigt man eine weitere Sequenzregel: Nahegelegene Gruppen haben vor entfernten Priorität.



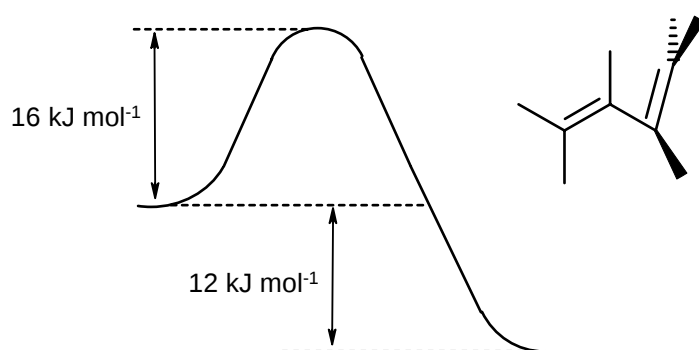
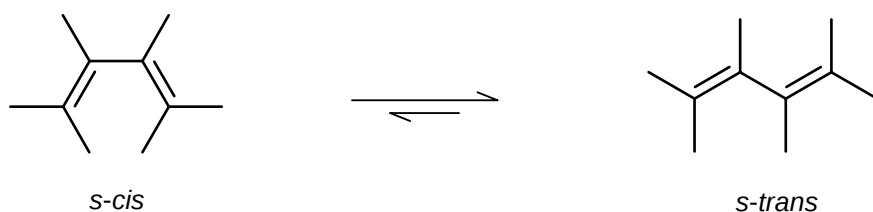
Alternativ können Sie Moleküle mit Chiralitätsachsen als Helices auffassen und die P/M-Nomenklatur verwenden: Verläuft die Drehbewegung vom Substituenten der höheren Priorität im vorderen Molekülteil (a) zum Substituenten höherer Priorität im hinteren

Molekülteil (c) im Uhrzeigersinn, liegt die Konfiguration P (plus) vor; verläuft diese Drehbewegung entgegen dem Uhrzeigersinn, liegt M (minus) vor.

Für die Klausuren zu dieser Vorlesung brauchen Sie die Klassifizierung axialer Chiralität nicht zu lernen.

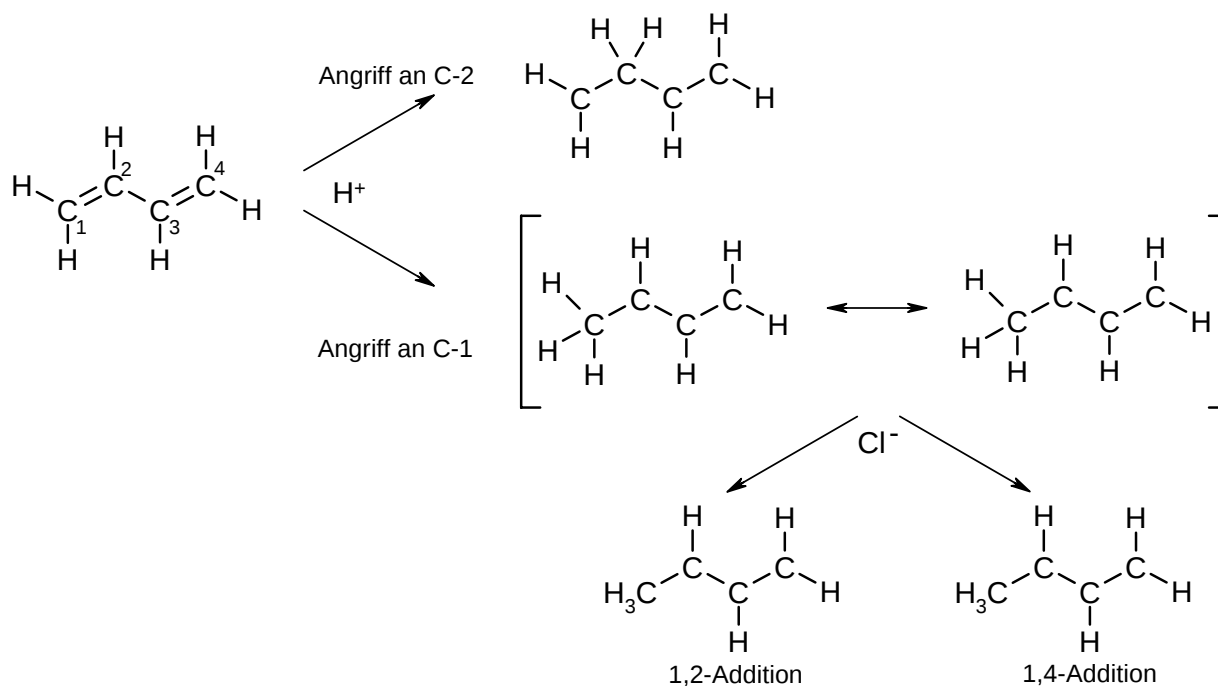
Konjugierte Doppelbindungen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 624 unten –627, 4. Aufl. S. 692-694; Buddrus, S. 310)

Durch die Wechselwirkung der beiden π -Systeme miteinander kommt es zu einer Stabilisierung, die sich u. a. in einer verminderten Hydrierungswärme konjugierter Diene zeigt. Die Einfachbindung zwischen den beiden Doppelbindungen ist etwas verkürzt, und man unterscheidet *s-cis* und *s-trans* Konformere, wobei „s“ für „single bond“ steht.

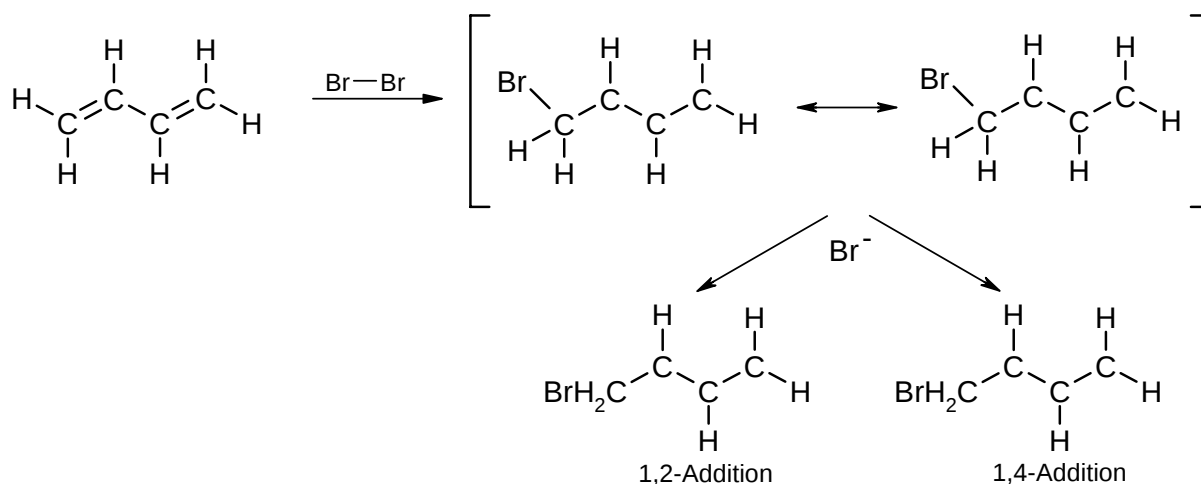


Elektrophile Additionen an konjugierte Diene (Vollhardt, 3. Aufl., S. 628-629, 4. Aufl. S. 696-699; Hart, S. 113-114; Buddrus, S. 316-319) verlaufen über intermediäre Allylkationen, die im Folgeschritt von Nucleophilen (X^-) an zwei verschiedenen Positionen angegriffen werden können. Je nach Angriffsposition des Nucleophils erhält man 1,2- bzw. 1,4-Additionsprodukte.

Addition von HCl an Buta-1,3-dien



Addition von Br_2 an Buta-1,3-dien



Übung A24-1. Formulieren Sie die Produkte der ionischen Bromwasserstoff-Addition an (*E,E*)-Hexa-2,4-dien. Obwohl die Markovnikov-Regel keine Hilfe leistet, verläuft der elektrophile Angriff regioselektiv. Begründen Sie!