

Die elektrophile Addition

Roland Heynkes

3.10.2005, Aachen

Die elektrophile Addition als typische Reaktion der Doppelbindung in Alkenen bietet einen Einstieg in die Welt der organisch-chemischen Reaktionsmechanismen. Als Erweiterung bietet sich die Dreifachbindung der Alkine an.

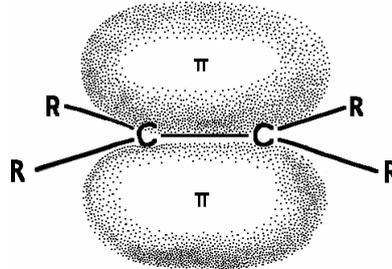
Inhaltsverzeichnis

1 Doppelbindung als funktionelle Gruppe der Alkene	1
2 Die Doppelbindung als Ziel elektrophiler Addition	1
3 Steuerung elektrophiler Addition an Doppelbindungen	2
4 Umlagerungen stabilisieren das Carbeniumion.	2
5 Hydratisierung als Beispiel elektrophiler Addition	3
6 Elektrophile Addition ist auch typisch für Alkine	4
Quellenverzeichnis	4

1 Doppelbindung als funktionelle Gruppe der Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit genau einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen [2, S.167][3, S.578]. Diese Doppelbindung bestimmt maßgeblich die chemischen Eigenschaften der Alkene und wird daher als ihre funktionelle Gruppe bezeichnet [2, S.197].

Abbildung 1: Die Doppelbindung der Alkene



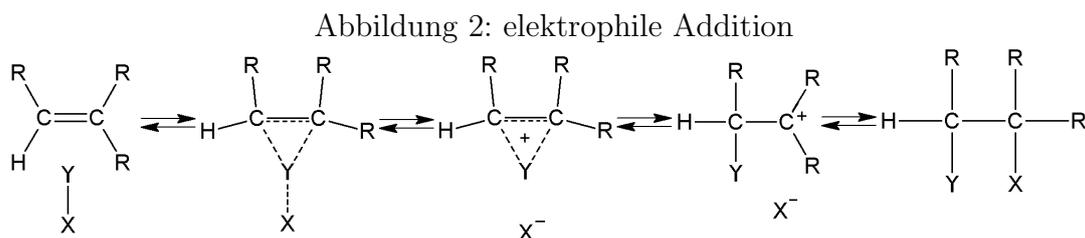
Die Doppelbindung besteht aus einer vergleichsweise starken σ -Bindung sowie aus einer relativ schwachen π -Bindung [2, S.197][3, S.578]. Eine σ -Bindung entsteht durch die weitgehende Überlappung zweier sp_2 -Hybridorbitale¹, während eine π -Bindung von zwei nebeneinander stehenden p-Orbitalen gebildet wird, die nur relativ wenig überlappen können [2, S.160]. Zusammen bilden die drei sp_2 -Hybridorbitale jedes Kohlenstoffatoms ein nahezu gleichwinkliges Dreieck [2, S.160][3, S.578]. Das bei der sp_2 -Hybridisierung übrig gebliebene p-Orbital steht senkrecht zu der von den drei sp_2 -Hybridorbitalen gebildeten Fläche [2, S.160][3, S.578]. Während sich die σ -Bindung auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen erstreckt, liegt die π -Bindung oberhalb und unterhalb der σ -Bindung [2, S.160][3, S.578]. Sie ragt relativ weit in den Raum hinaus und ist deutlich schwächer als die σ -Bindung [2, S.198][3, S.578]. Die π -Bindung verhindert die Rotation der beteiligten Kohlenstoffatome relativ zueinander, weil sie sich ansonsten verdrillen müsste [2, S.164][3, S.578]. Deshalb sorgt eine Doppelbindung dafür, dass beide Kohlenstoffatome und alle direkt an diese gebundenen Atome eine starre Ebene bilden [2, S.164][3, S.578].

2 Die Doppelbindung als Ziel elektrophiler Addition

Weil die π -Bindung relativ schwach und räumlich gut zugänglich ist, wirkt sie leicht basisch [2, S.198]. Sie wird daher bevorzugt von sauren, elektrophilen Agentien wie Säuren, Kationen oder partiell positiv geladenen Atomen angegriffen [2, S.198]. Dabei steigert oder induziert die negative Ladung der π -Bindung die positive Polarisierung angreifender Moleküle [1] [2, S.219]. Dann kommt es zu einer Wechselwirkung der π -Bindung mit dem positiv polarisierten Atom, die man sich wie in Abbildung 2 auf der nächsten Seite dargestellt als eine Dreizentrenbindung vorstellen kann. Diese ist aber nicht stabil, und löst sich auf in eine normale σ -Bindung zwischen dem angreifenden Atom und nur noch einem der Kohlenstoffatome [1]. Das andere Kohlenstoffatom bleibt positiv geladen als Carbeniumion zurück und bindet rasch einen Elektronenspende [2, S.213]. Die typische Reaktion der Doppelbindung ist daher die sogenannte elektrophile Addition [2, S.198]. Dabei wird eine relativ schwache π -Bindung ersetzt durch zwei stärkere σ -Bindungen [2, S.197]. Dadurch

¹Ausführlich beschreibe ich die Orbitale in [hybridorbitale.pdf](#)

ändert sich auch die Geometrie des Moleküls, denn von der starren Doppelbindung bleibt nur eine frei drehbare Einfachbindung, und aus einer planaren sp_2 -Hybridisierung wird eine tetraedrische sp_3 -Hybridisierung.



Das $Y - X$ kann z.B. für Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr , HJ , H_2SO_4 oder H_3O^+ stehen, wobei das Y für ein positiv polarisiertes Wasserstoff- oder Halogenatom steht.

3 Steuerung elektrophiler Addition an Doppelbindungen

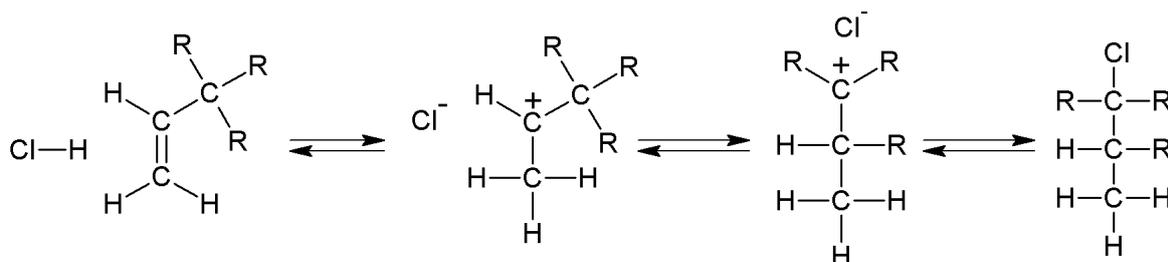
Man könnte meinen, daß der reine Zufall entscheide, welches Kohlenstoffatom nach dem kurzen Übergangszustand der Dreizentrenbindung die positive Ladung tragen wird. Tatsächlich wird aber meistens eines klar bevorzugt [2, S.207]. Meistens übernimmt dasjenige Kohlenstoffatom die positive Ladung, welches diese am besten stabilisieren kann [2, S.216]. Hängen an einem Kohlenstoffatom elektronegative, also Elektronen abziehende Reste, dann würden diese eine positive Ladung noch verstärken [1][2, S.218]. Alkylreste hingegen können einem positiv geladenen Kohlenstoffatom einen größeren Anteil an ihren gemeinsamen Elektronenpaaren überlassen und damit die positive Ladung teilweise ausgleichen [2, S.216]. Deshalb geht nach der nach ihrem Entdecker sogenannten Markownikow-Regel das Proton einer Säure bevorzugt an das Kohlenstoffatom, das bereits mehr Wasserstoffatome gebunden hat [1][2, S.208]. Die Abbildung 2 zeigt dies. Genauer und näher an der Ursache müsste man eigentlich sagen, dass die positive Ladung an dem Kohlenstoffatom entsteht, welches mehr stabilisierende Alkylgruppen gebunden hat [1][2, S.216]. Versteht man nämlich die Ursache, dann wundert man sich auch nicht darüber, dass natürlich entgegen der Markownikow-Regel die Wahrscheinlichkeit einer Bindung des Protons nicht ab-, sondern im Gegenteil zunimmt, wenn an einem Alken-Kohlenstoffatom ein oder zwei Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt werden.

Die Umgebung einer C-C-Doppelbindung steuert aber nicht nur die elektrophile Addition, sondern beeinflusst auch allgemein die Reaktivität der Doppelbindung. Sie wird gesteigert durch insgesamt elektronenschiebende Reste, während aufgrund hoher Elektronegativität Elektronen abziehende Reste ihre Reaktivität reduzieren [1][2, S.218].

4 Umlagerungen stabilisieren das Carbeniumion.

Bevor im zweiten Schritt der Säurerest an das positiv geladene Kohlenstoffatom bindet, kann es am Carbeniumion als Zwischenprodukt der elektrophilen Addition zu internen Umlagerungen kommen, bei denen stabilere Carbeniumionen gebildet werden (Abbildung 3 auf der nächsten Seite) [2, S.218].

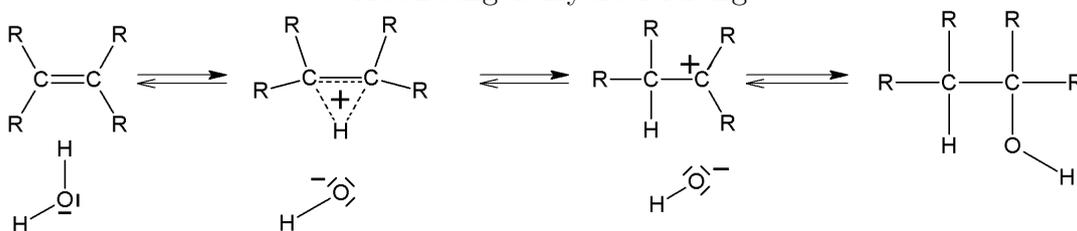
Abbildung 3: Umlagerung



5 Hydratisierung als Beispiel elektrophiler Addition

Ein Beispiel für eine elektrophile Addition an einer Doppelbindung eines Alkens ist die in Abbildung 4 gezeigte Hydratisierung. Diese Reaktion erfolgt in einem langsamen ersten und einem schnellen zweiten Schritt.

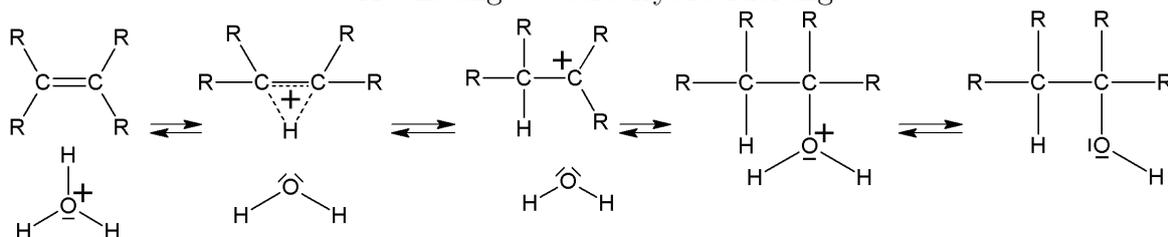
Abbildung 4: Hydratisierung



Wenn - wie in Abbildung 4 gezeigt - im langsamen ersten Schritt die π -Bindung zu Gunsten einer σ -Bindungen des Protons an nur noch eines der beiden Kohlenstoffatome aufgelöst wurde, dann muss im schnellen zweiten Schritt das Carbeniumion nicht unbedingt mit dem als Säurerestion übrig gebliebenen Hydroxylion reagieren. Im Endeffekt wird aber ein Hydroxylion die positive Ladung des Kohlenstoffatoms ausgleichen. Im Gegensatz zu einer elektrophilen Substitution wird also kein Teil des Alkens ersetzt, sondern das angreifende Wassermolekül lagert sich zusätzlich an das Alken an.

Die Anwesenheit einer Säure beschleunigt den ersten Schritt, weil die Wasserstoffatome des **Hydroniumions** deutlich elektrophiler als die viel weniger stark polarisierten Wasserstoffatome normaler Wassermoleküle sind. Die Abbildung 5 stellt diesen Reaktionsmechanismus dar.

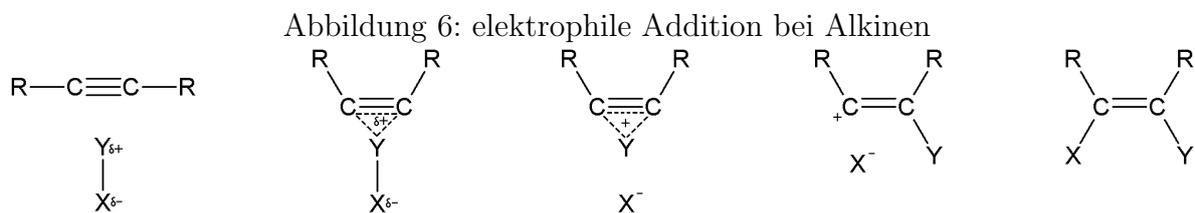
Abbildung 5: saure Hydratisierung



Der Morrison-Boyd meint sogar, Wasser reagiere mit Alkenen nur in Anwesenheit einer starken Säure [2, S.214].

6 Elektrophile Addition ist auch typisch für Alkine

Alkine besitzen genau eine Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen [2, S.277][3, S.580]. Die beteiligten Kohlenstoffatome besitzen je zwei sp-Hybridorbitale, von denen je eines für eine σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen verwendet wird [2, S.277][3, S.580]. Übrig bleiben jedem Kohlenstoffatom noch zwei Valenzelektronen in zwei p-Orbitalen, mit denen sie zwei π -Bindungen ausbilden [2, S.278][3, S.580]. Die beiden senkrecht zueinander stehenden p-Orbitale eines Kohlenstoffatoms und auch die beiden daraus gebildeten π -Bindungen verschmelzen zu einem Ring bzw. einem die σ -Bindung ummantelnden Zylinder [2, S.278]. Auch bei den Alkinen sind die π -Bindungen schwächer und reaktiver als die in ihrer Mitte versteckte σ -Bindung [3, S.580]. Deshalb ist die elektrophile Addition auch typisch für die Dreifachbindung der Alkine [3, S.580]. Allerdings ist die Reaktivität der Dreifachbindung von Alkinen bei elektrophilen Additionen geringer als die der Doppelbindung von Alkenen [2, S.278].



Das $Y - X$ kann z.B. für Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr , HJ , H_2SO_4 oder H_3O^+ stehen, wobei das Y für ein positiv polarisiertes Wasserstoff- oder Halogenatom steht.

Quellenverzeichnis

- [1] 2, 3
Johannes Hamm: *Hamm's Chemie-Seite*.
http://www.hamm-chemie.de/j12/j121h/strukturdiagramm_ea.htm, erstellt 2003
- [2] 1, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Robert T. Morrison, Robert N. Boyd: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 2. berichtigte Auflage. 1978, Verlag Chemie, Weinheim, New York
- [3] 1, 1, 6
Charles E. Mortimer: *Chemie. Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten*. 2. Auflage. 1976, Georg Thieme Verlag Stuttgart,