# Kapitel 5 – Alkene und elektrophile addition

## elektrophile addition an alkene

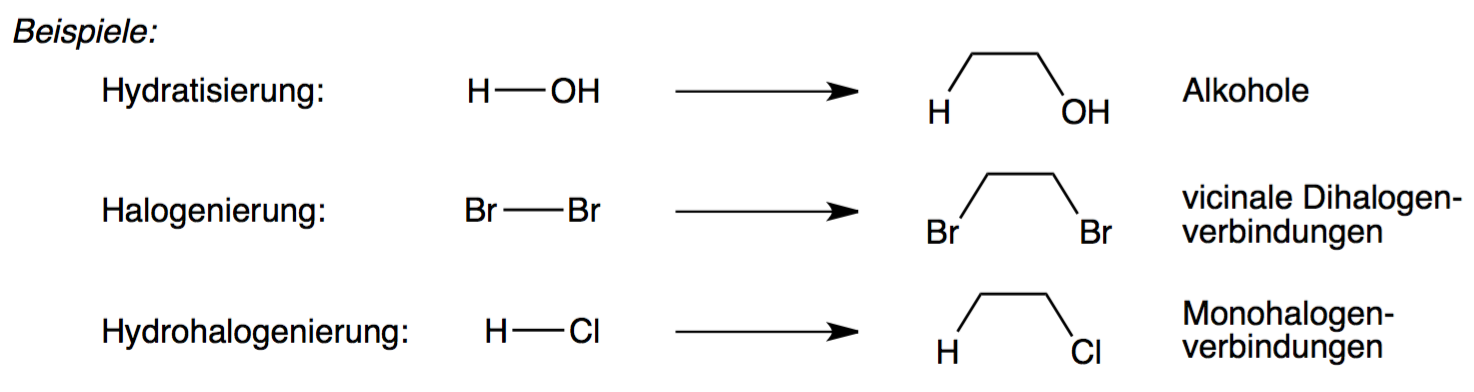
### säurekatalysierte hydratisierung von olefinen

**ADDITION**

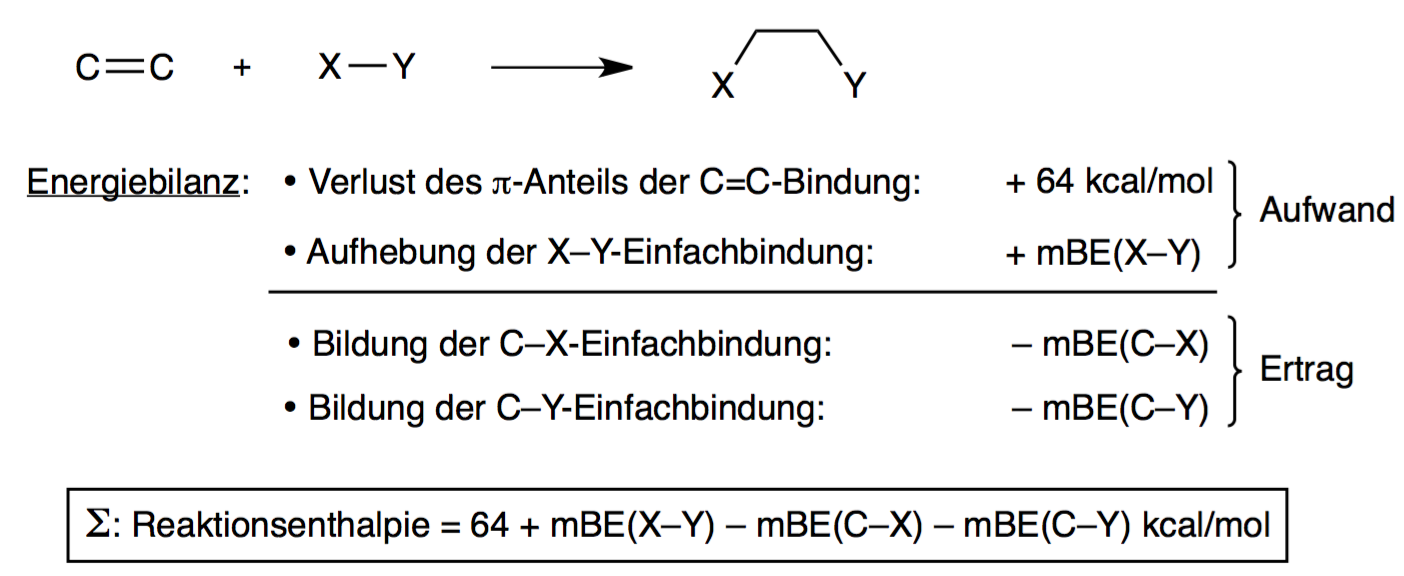
* **Zweistufige Addition**: **Zwei Atome** oder Atomgruppen werden an Mehrfachbindungen angebaut, ohne dass andere abgespalten werden müssen.
* **Einstufige Addition** („**Cycloaddition**“): Eine Atom(gruppe) bindet an beide Enden einer **Doppelbindung** und ersetzt diese. Es entsteht eine **Ringstruktur**.

### allgemeines: zweistufige addition

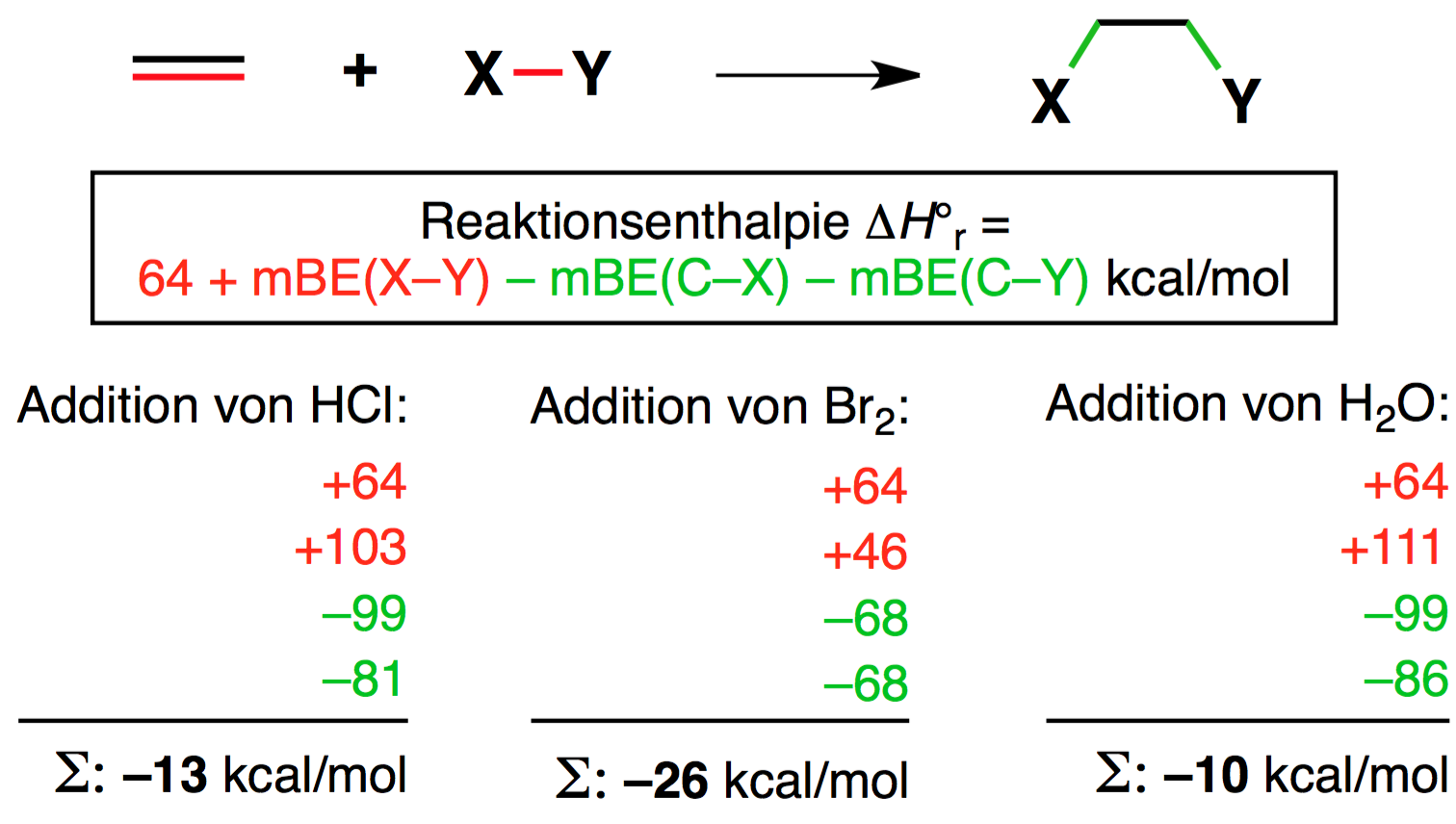
Anfügen von X**-H (X = Hal, OH, OR, RC(O)O)** oder **Hal2** an Mehrfachbindungen. Man spricht von **elektrophiler Addition** (EA), da sie i.d.R. durch eine **Protonierung** der MB eingeleitet wird.



#### thermodynamische betrachtung



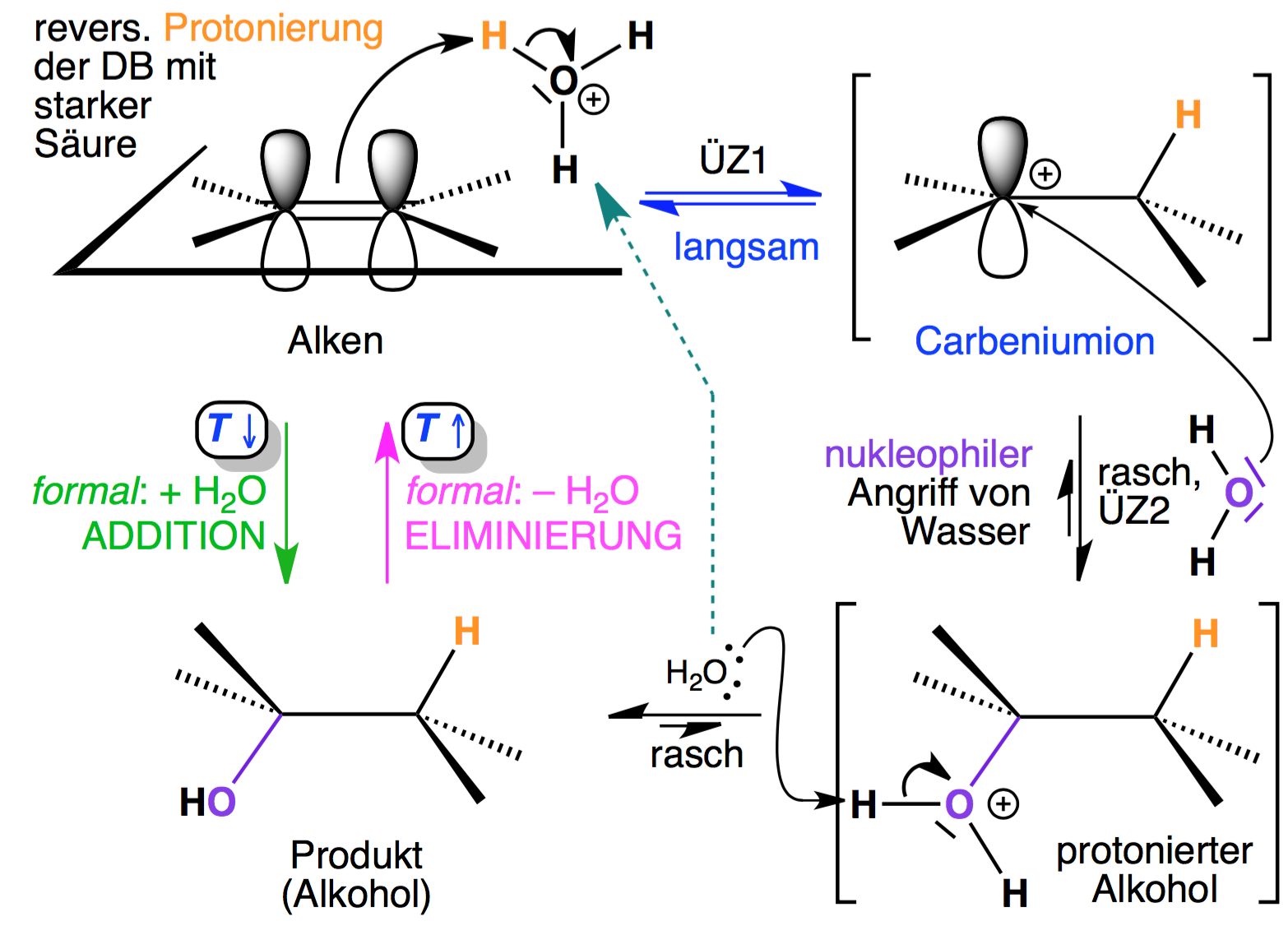
Beispiele: Additionen sind **exotherm**!



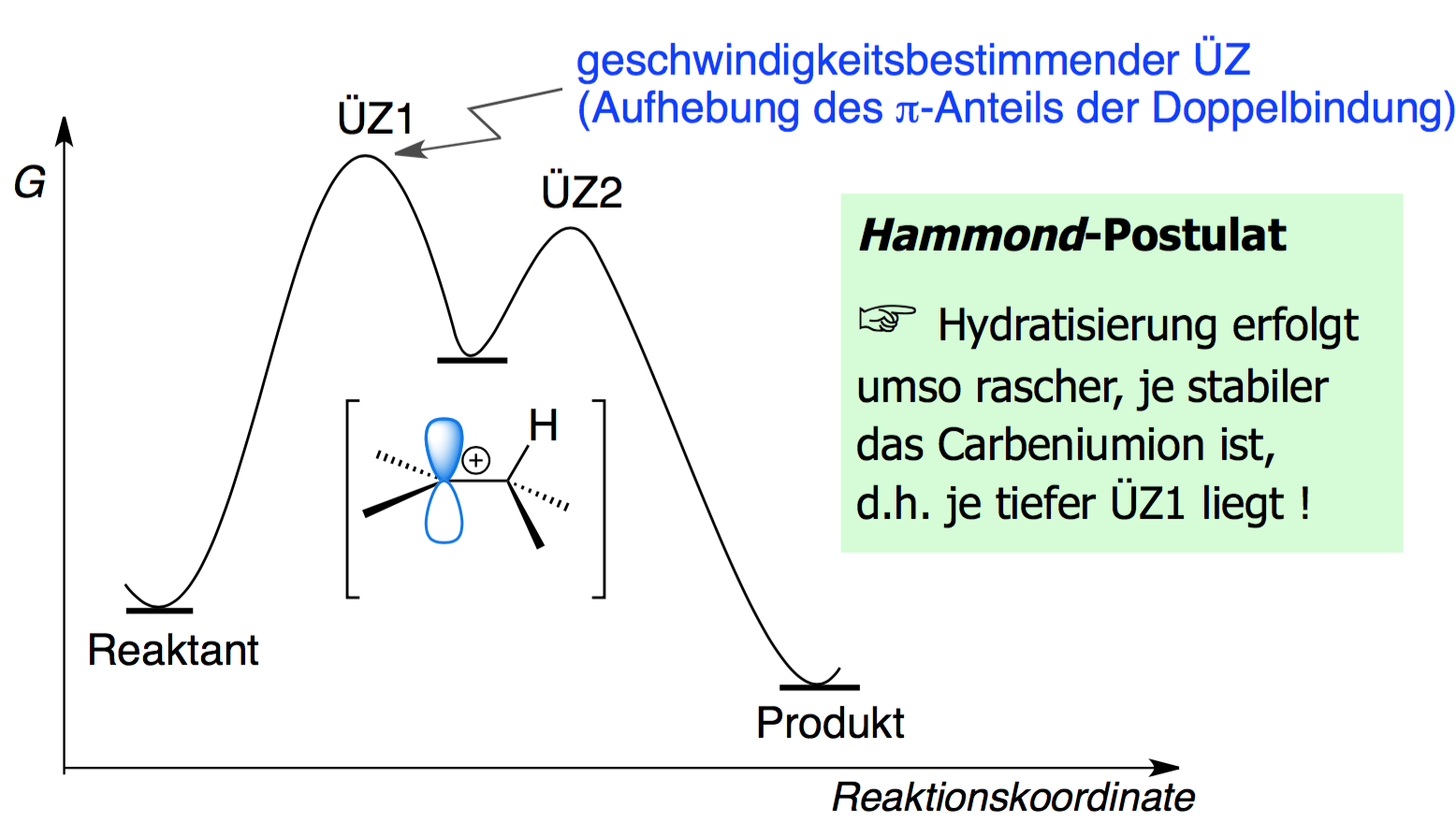
Ist eine **Reaktion** **zweiter Ordnung** (mit ZP).

Als Prototyp **säurekatalytischer Hydrierung** dient H2O. Natürlich können aber auch andere Säuren verwendet werden.

**Addition von H2O 🡪 Alkohol**



*Warum „säurekatalysiert“?* Das H-Atom der Säure wirkt katalytisch auf den ersten Schritt (Protonierung) und produziert am anderen Ende der DB ein elektrophiles Carbeniumion, das leichter durch H2O (Nu) angegriffen werden kann.



1. **H-Addition**: **H-Atom** aus einem Hydroxonium **bricht DB** eines Alkens auf, indem es einfach an eines der DB-Enden bindet. Diese Reaktion geschieht **langsam** (geschwindigkeitsbestimmend).
2. **ZP**: Das Ende, dem ein bE[[1]](#footnote-1) entzogen wurde, bildet alsZwischenproduktein **planares Carbenium**-Ion. Das abgespaltene H-Atom lässt ein H2O zurück, das nun nicht mehr positiv geladen ist, sondern als Nukleophil fungieren kann.
3. **SN1**: H2O greift das Carbenium-Ion ab (**schneller** als Schritt 1, produktbestimmend).
4. **ÜZ2**: ein protonierter Alkohol entsteht, dessen OH2+-Gruppe als Säure mit freiem H2O als Base reagiert.
5. **Produkt**: Alkohol

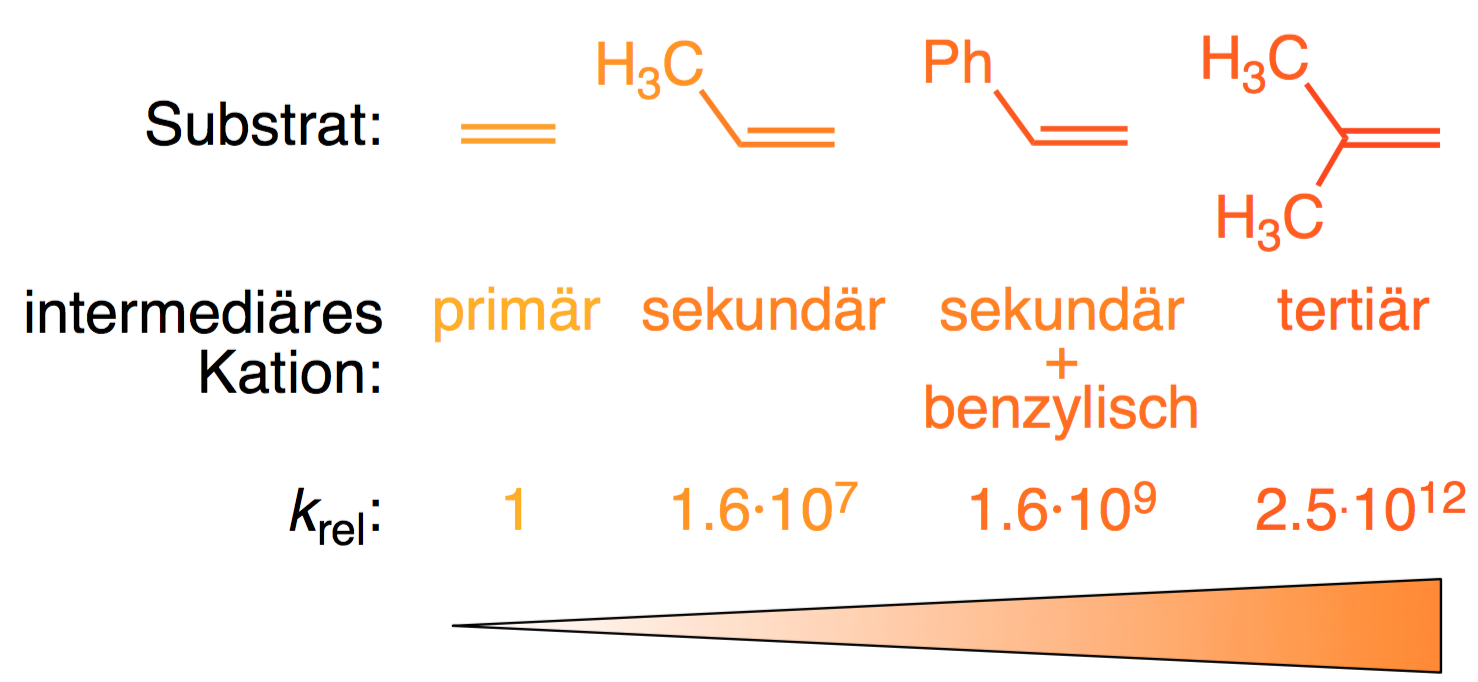
**Hydratisierungen** (H2O-Addition) sind vollständig **reversibel**, da es sich um **Säure-Base-Reaktionen** handelt. Diese stehen für gewöhnlich in einem dynamischen GGW.

#### kinetik

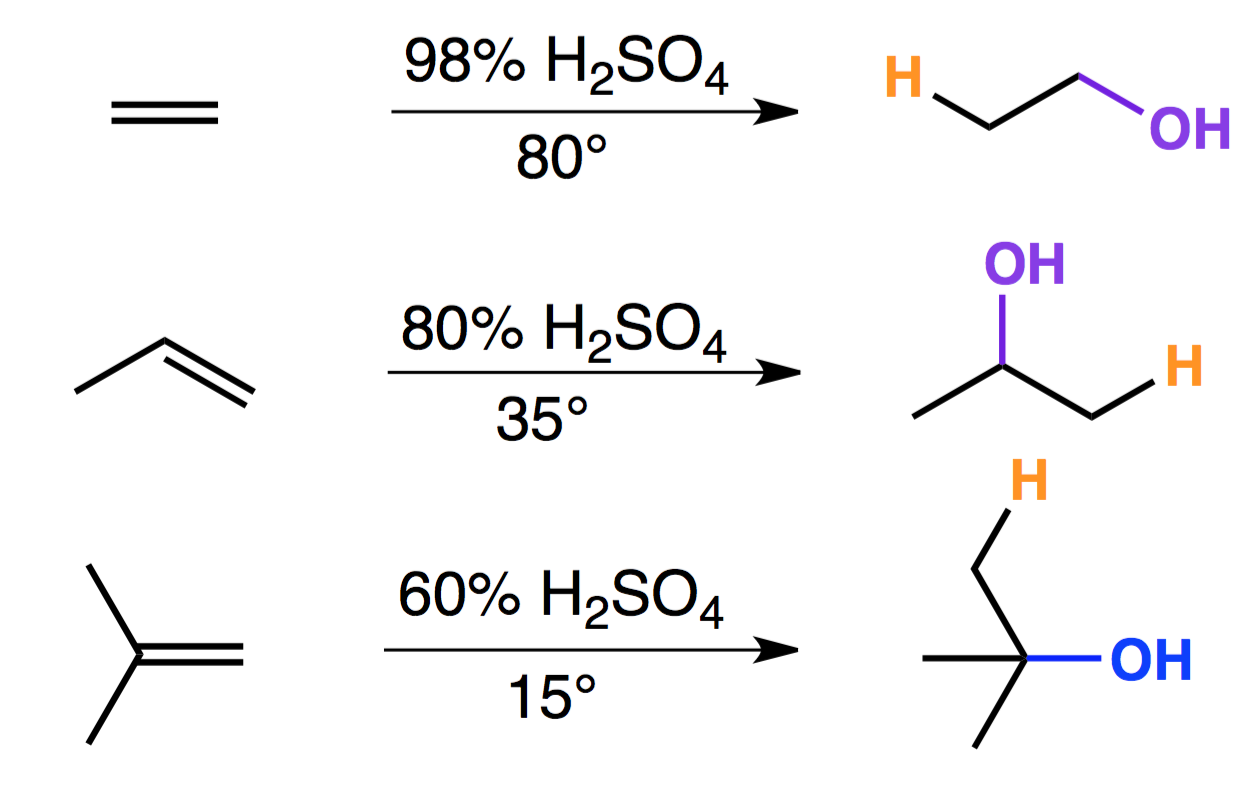
Die RG hängt von zwei Variablen (Kinetik 2. Ordnung) ab und somit lautet ihr Gesetz:

**v = k x [Alken] x [Säure HX]**

* Je höher **c[HX] (Säure) und/oder c[Alken]**, desto schneller.
* Je **stabiler das Carbenium**-**Ion**, desto schneller (d.h. höher substituiert die DP oder je bessere π-Donoren daran liegen)



In folgenden Beispielen sieht man, dass sowohl Temperatur als auch Konzentration der zugeführten Säure gesenkt weden können, je höher substituiert das Edukt ist. Grund ist, dass die RG mit höherer Substitution zunimmt und damit weniger katalytische Effekte benötigt werden, damit die Reaktion ablaufen kann.



#### addition vs. Eliminierung

**Hohe Temperaturen** begünstigen **Eliminierung**, tiefe hingegen die Addition.

#### regioselektivität (markownikow)

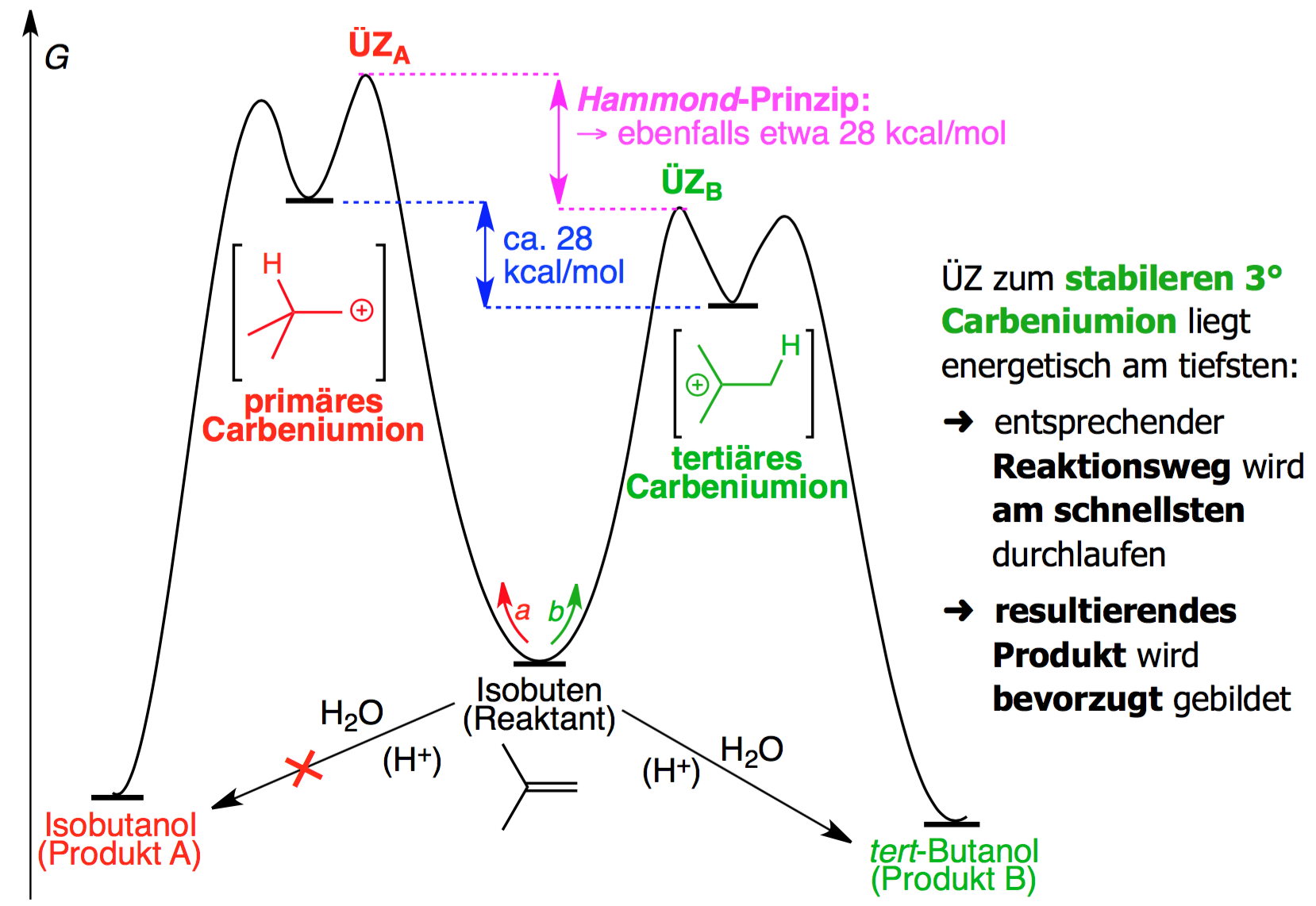
Ist die Doppelbindung, an die addiert wird, **asymmetrisch**, können **konstitutionsisomere** **Produkte** entstehen. Ihr Verhältnis wird durch folgende Regel bestimmt:

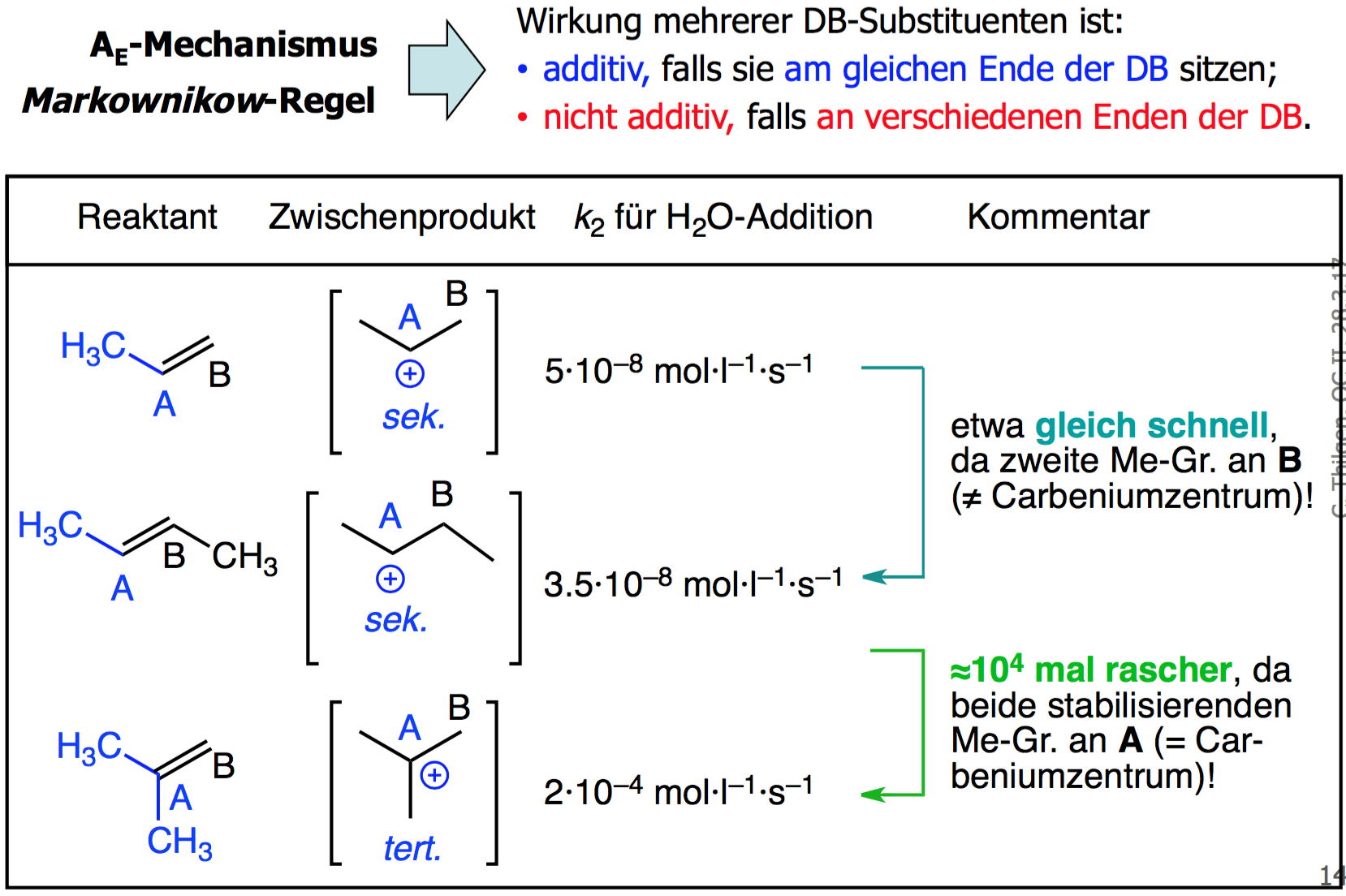
**MARKOWNIKOW**

Die Regel leitet sich aus dem **Hammond**-Postulat (siehe SN-Reaktionen) ab: das **höher substituierte Carbenium-Ion ist bevorzugt**. Entsprechend muss das Elektrophil (oft, aber nicht immer H-Atom, bei Bromierung z.B. Br) genau am anderen, weniger substituierten Ende angelagert werden.

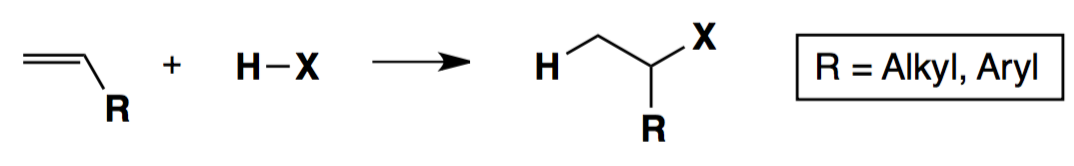
Aus diesem Zusammenhang lässt sich die Regel wie folgt formulieren (**moderne Fassung**):

Das **Elektrophil** lagert sich so an die Doppelbindung, dass das **stabilere (= höher substituierte) Carbenium**-Ion entstehen kann.





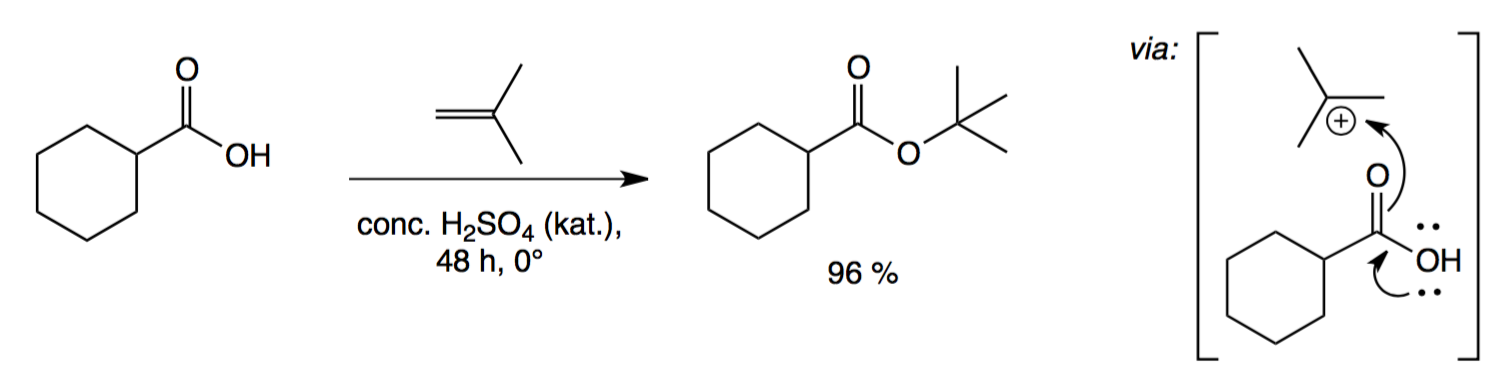
### verwandte additionen



Folgende Additionen unterliegen wie die säurekatalytische Hydrierung der Regel von Markownikow:

|  |  |
| --- | --- |
| **Addition von...** | **Produkt** |
| H-Hal | Halogenverbindungen |
| H-OR | Ether |
| H-OC(=O)R | Ester |

Beispiel:

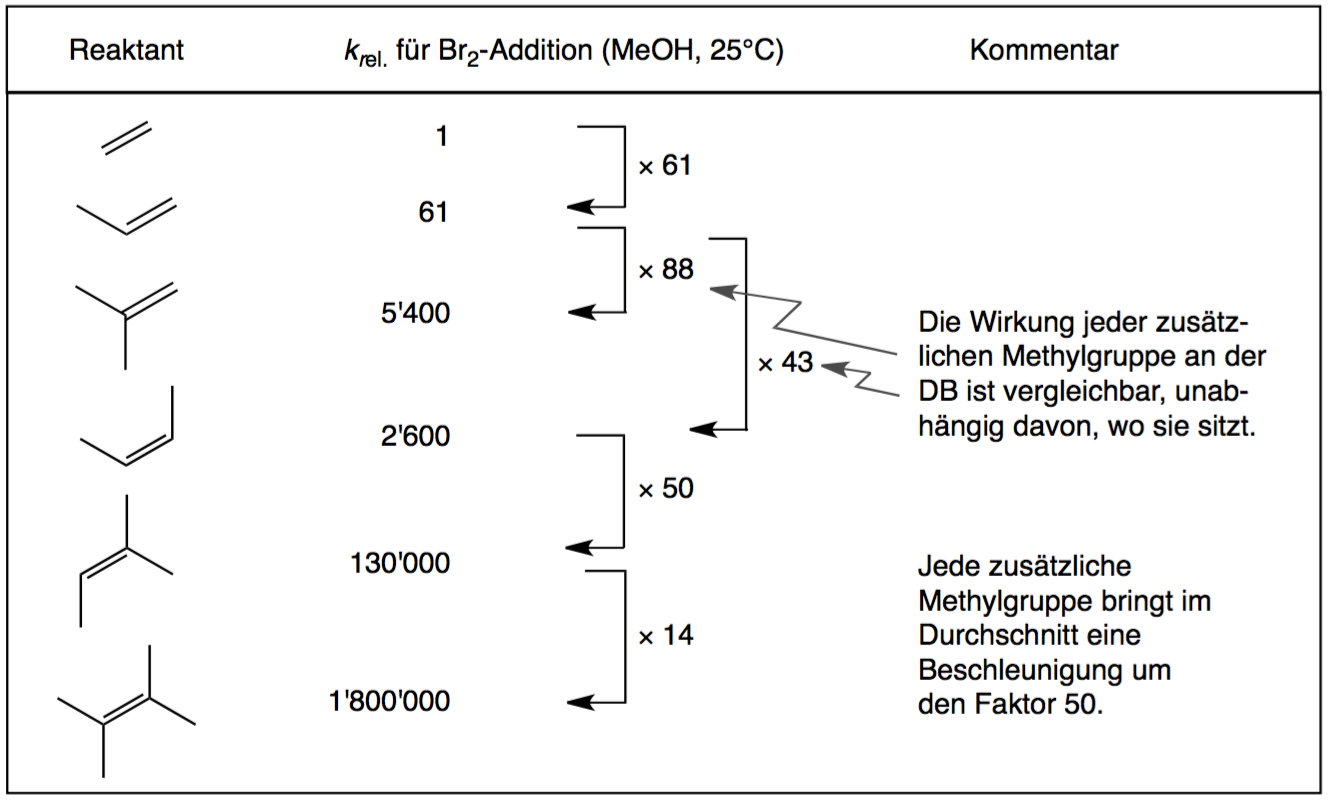


\*Die Anmerkung (kat.) bedeutet, dass H2SO4 in katalytischen, d.h. beschränkten Mengen beigegeben wird.

1. H-Atom (Elektrophil) aus H2SO4 wird an Isobuten addiert, sodass ein Carbenium-Ion entsteht.
2. Die Cyclohexancarbonsäure fungiert als Nukleophil und reagiert am Carbenium-Zentrum.

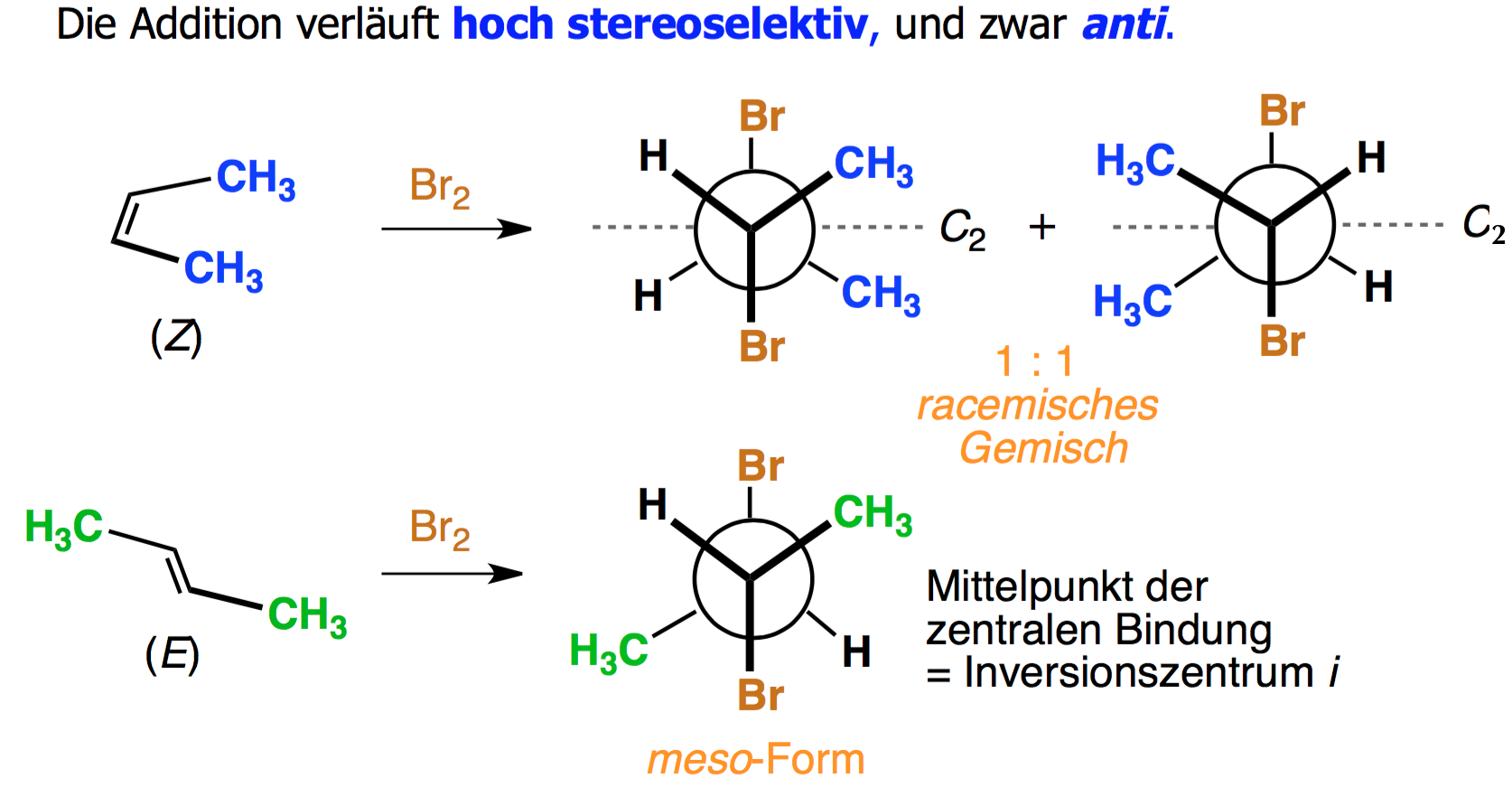
### elektrophile addition von halogenen an C=C-Doppelbindungen

Hier haben **alle gleichartigen Substituenten** an der Doppelbindung die **gleiche Wirkung**, unabhängig von ihrer relativen Lage (*cis/trans*). Ihr Effekt ist also **additiv**, auch wenn sie nicht am gleichen Ende der DB liegen:



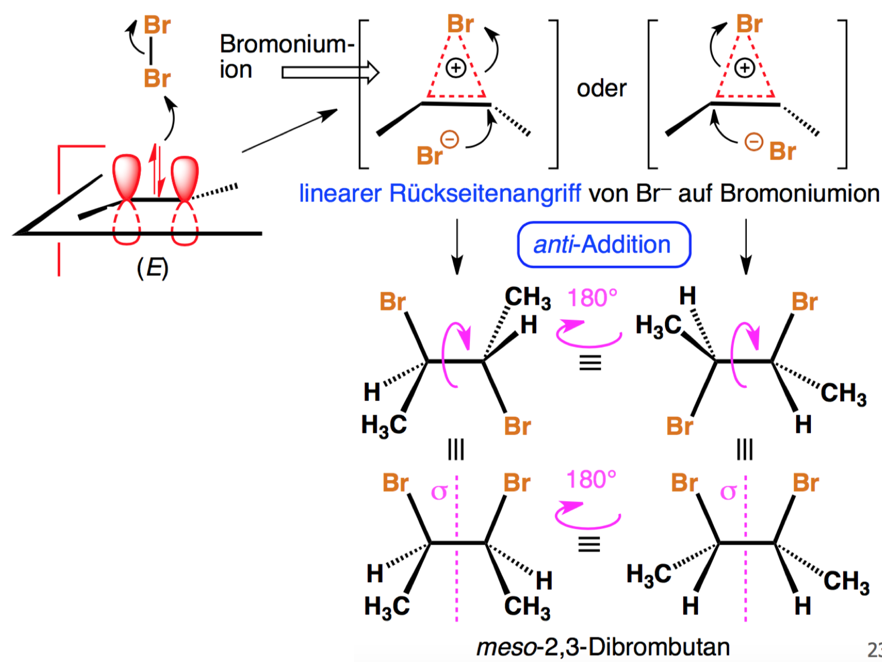
#### regioselektivität

Die relative Stellung der Substituenten hat zwar keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wirkt sich aber stark auf die Produktkonkurrenz aus. ***Anti***-Produkte werden extrem stark **bevorzugt**. Es werden **keine *syn*-Eliminierungen** eingegangen, da dort die verdeckte Lage der Liganden ungünstiger ist.



**Anmerkung**: Die Edukte sowie der ÜZ (siehe unten) zeigen natürlich *syn*-Konformation, da die DB starr ist. Erst durch Addition der Br-Gruppen und damit durch Ausbildung von Einfachbindungen ist die Konformation flexibel, sodass *anti*-Konformationen gebildet werden können.

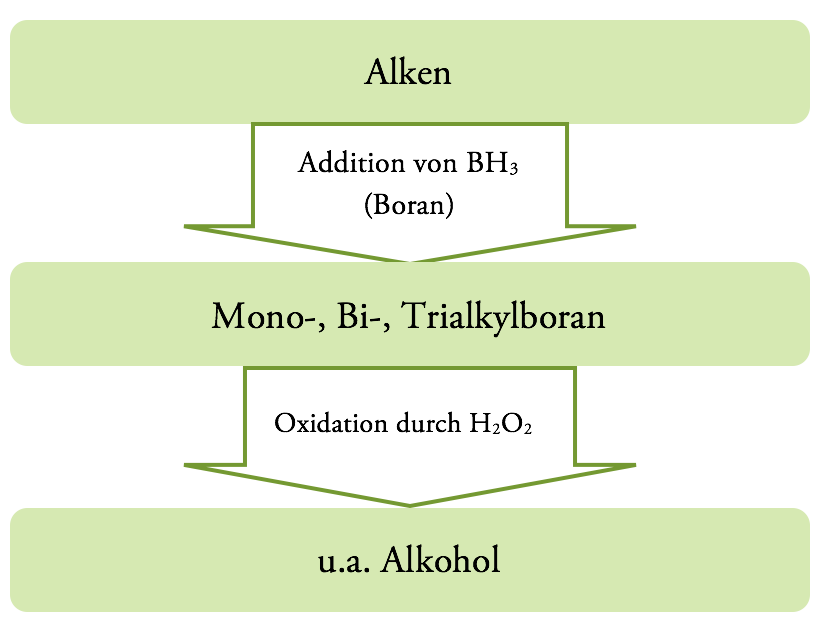
**Alternative Darstellung**:



1. **Addition** eines Br-Atoms bildet einen kationischen **3-Ring-ÜZ (Bromoniumion)**, wobei die Konfiguration der beiden C-Zentren nicht verändert wird (Retention).
2. **Nukleophile Ringöffnung** (SN2) durch das zweite Br, was zur **Inversion** des angegriffenen Zentrums führt und zur **Retention** (beibehalten) der Konfiguration am anderen Zentrum.

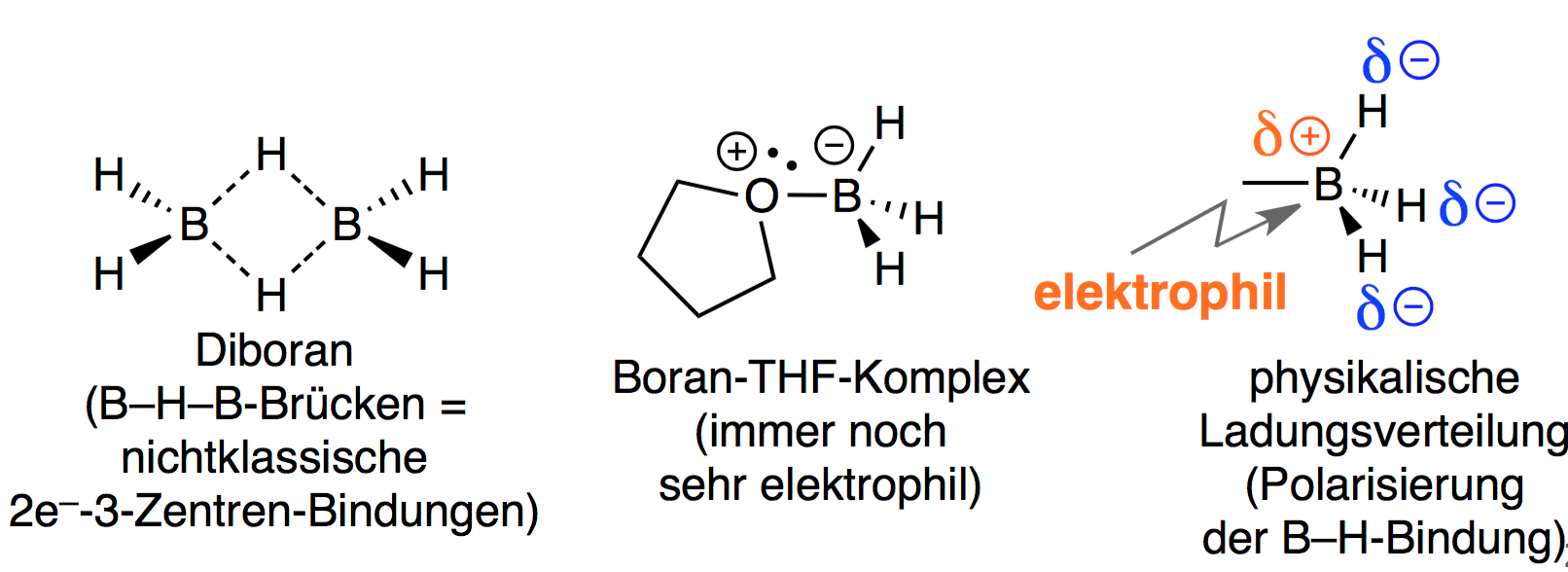
**Anmerkung**: bei **verschiedenen Substituenten** an den DB-Enden beeinflusst ihre Stereoisomerie die Regioselektivität. Das Brom wird im 2. Schritt am leichter zugänglichen Ende angreifen. **Im Beispiel** erhält man ein **racemisches Gemisch, da beide DB gleich substituiert sind**.

### hydroborierung von alkenen



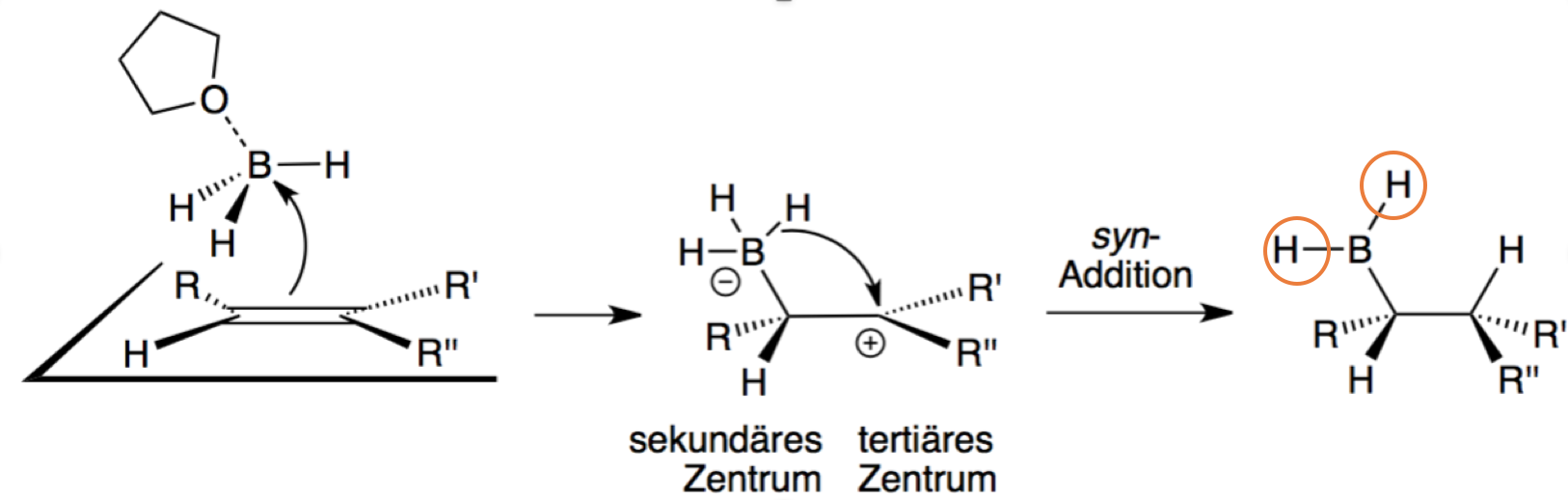
Alken

Bor kann entweder als **Diboran** oder als **Boran** **in Verbindung mit Ethern** vorliegen. In beiden Fällen reagiert es als **Elektrophil** (Elektronenmangel):



Bei BH3-Verbindungen ist das **Bor zwar negativ geladen**, aber **positiv polarisiert**, da die EN von H (2.2) höher ist als jene von Bor (2.0). Daher wirkt es trotzdem als Elektrophil.

Der BH3-THF-Komplex kann aufgrund seiner hohen Elektrophilie mit drei Alkenen addiert werden (durch Abspaltung der orange markierten H-Atome und Ersatz durch weitere Alkene):



Die *syn*-Addition ist ein Beispiel, das die moderne Fassung der **Markownikow-Regel unterstützt**, d.h. hier ist nicht ein H-Atom, sondern Bor das Elektrophil, das an das weniger substituierte Ende der DB addiert wird.

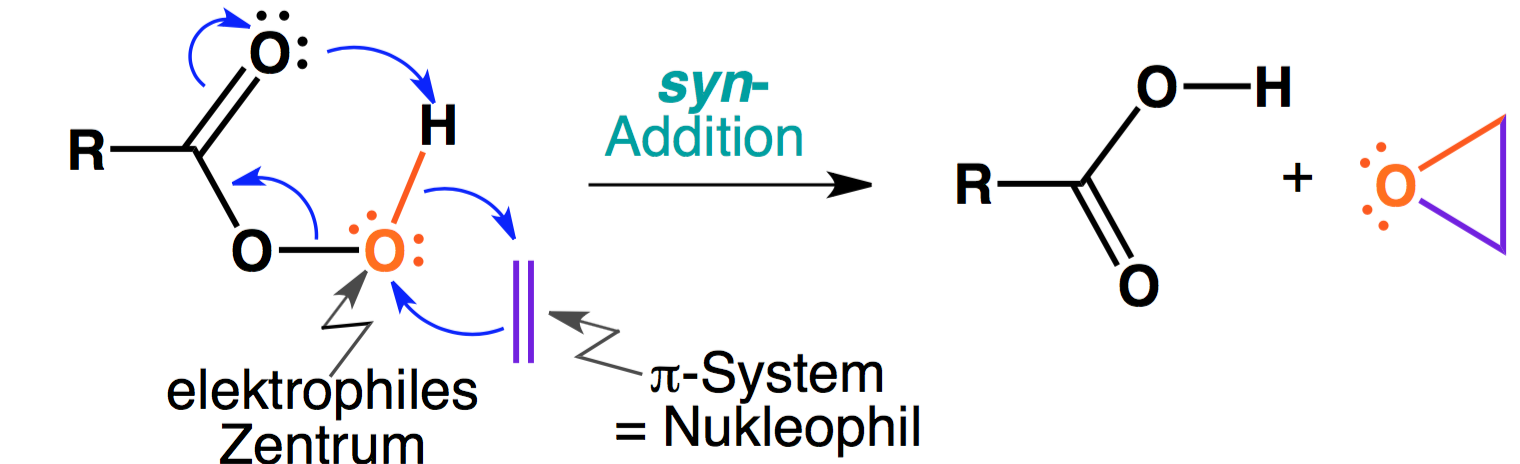
### epoxidierung von alkenen mit organischen persäuren (prileschaeff-regel)

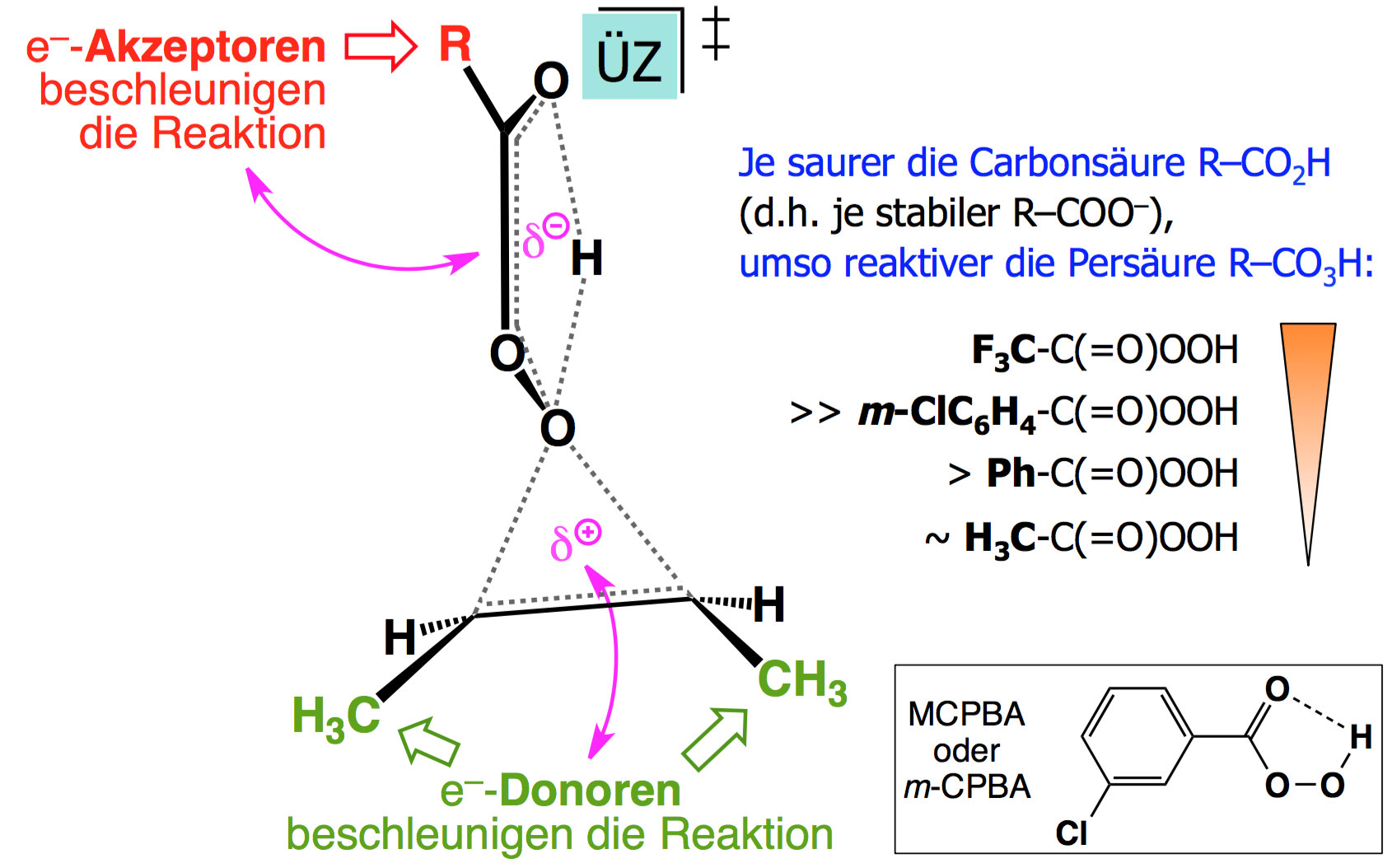
Oxidation durch Persäure

(RCO3H)

Epoxid (3-Ring mit O-Atom)

Persäuren sind oxidativ, da ihre O-O-Bindung sehr labil ist.



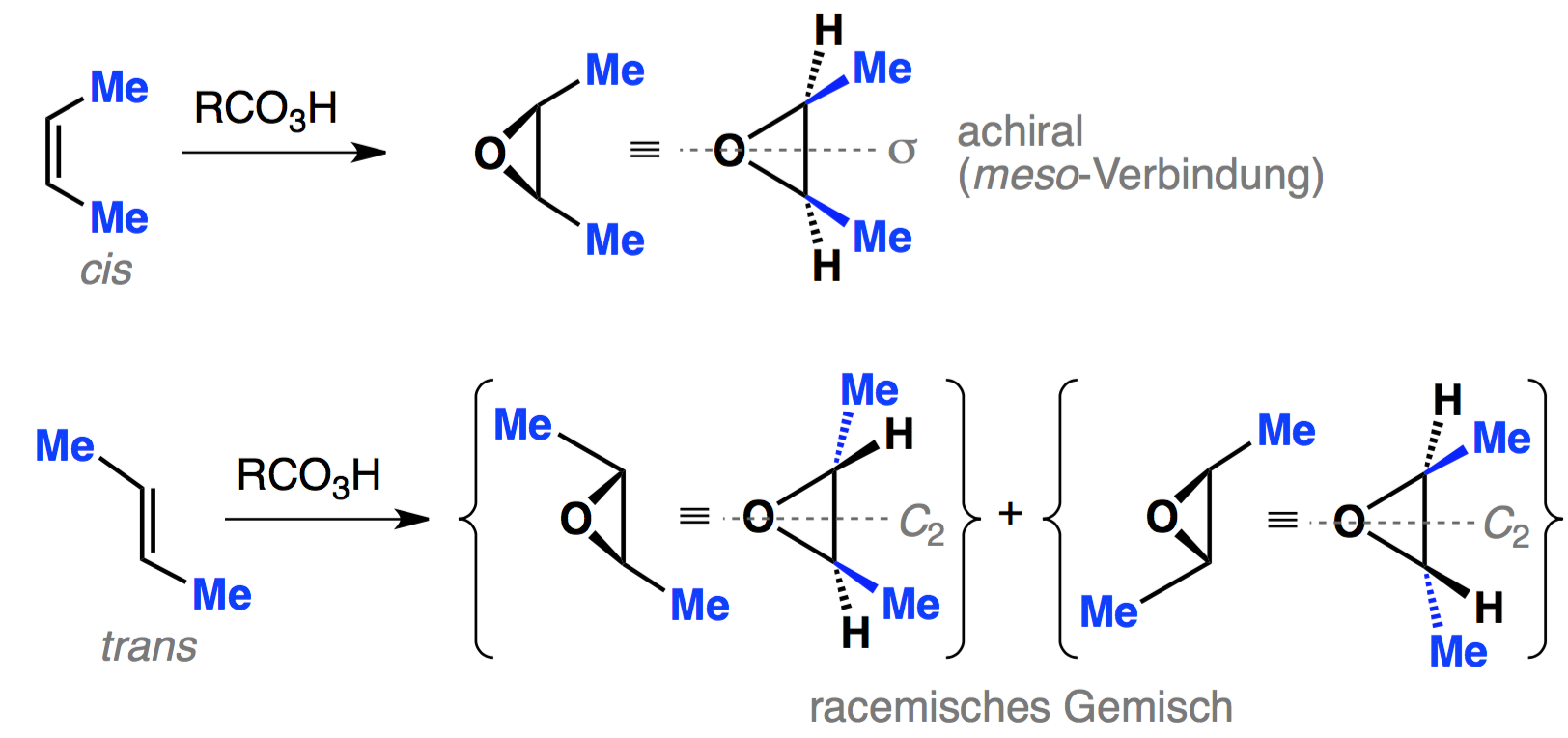


Die Oxidation findet statt, indem sich das eine O-Atom aus der Persäure mit den beiden Enden der Alken-Doppelbindung verbindet und so einen **Dreiring** bildet. Das H-Atom der Säure wird dabei an das doppelt gebundene O-Atom der Säure addiert, sodass eine Carbonsäure entsteht.

* Kurzum: **eine elektrophile Addition** (O-Atom der Persäure = Elektrophil, π-System des Alkens = Nukleophil)
* **Wirkung der DB-Substituenten ist additiv (Markownikovw)**: wie bei Bromaddition, d.h. je höher der ÜZ substituiert, desto schneller, unabh. von der Lage der Substituenten.

#### Regioselektivität & stereochemie

Ausschliesslich ***syn*-Addition**, da das O-Atom „zweifach“ addiert wird und logischerweise mit sich selbst nur „verdeckt“ liegen kann.



Weist die DB mit *(E)-*Anordnung zwei identische Substituenten auf (enantiotop), so entsteht ein **racemisches Gemisch**, da der Angriff der Persäure von vorne und von hinten nicht zu identischen Produkten führt so wie bei *(Z)*-Anordnung.

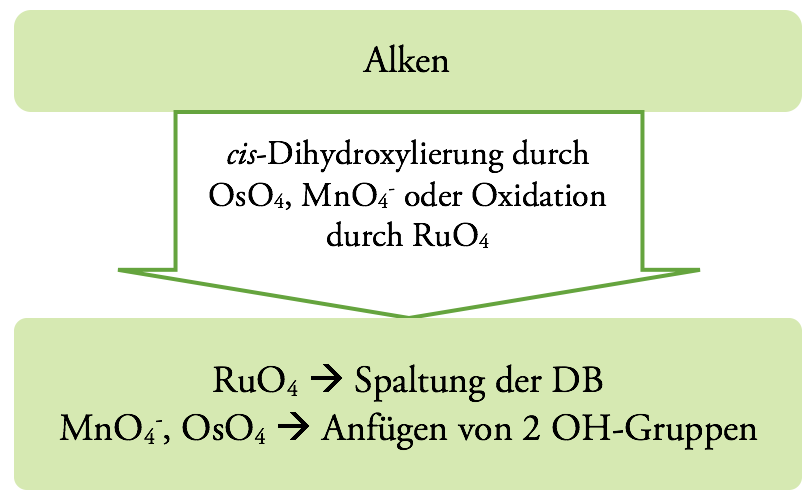
#### stärke der persäure

Persäuren (RCO3H) sind generell weniger sauer als Carbonsäuren (RCO2H), da ihre **Basenform** (RCO3-) **nicht** **resonanzstabilisiert** wird.

### *cis-*dihydroxylierung und oxidative spaltung

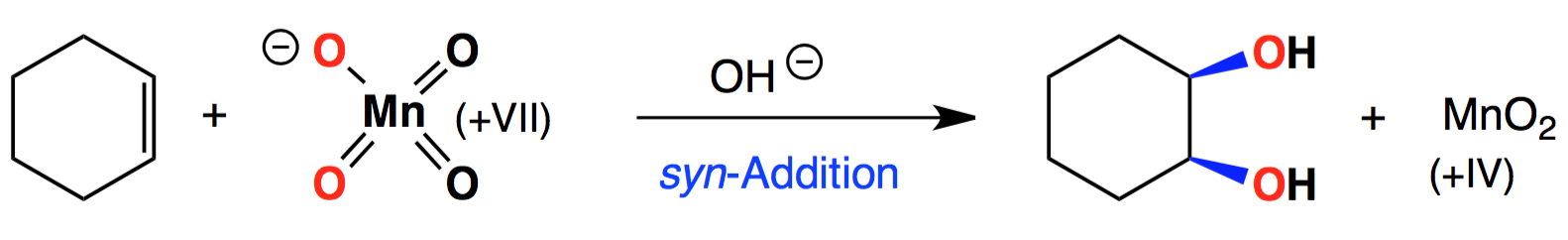
Effekte, die die konj. **Base stabilisieren,** stärken die Säure: insb. **π- und** σ**-Akzeptoren**, die negative Ladung der Base in ihre Richtung ziehen und so die Anlagerung acider H-Atome erschweren. Daraus ergibt sich folgende Reihe bezüglich Säurestärke:

**CF3**CO3H > **CH3**CO3H ⋍ **Ph**CO3H

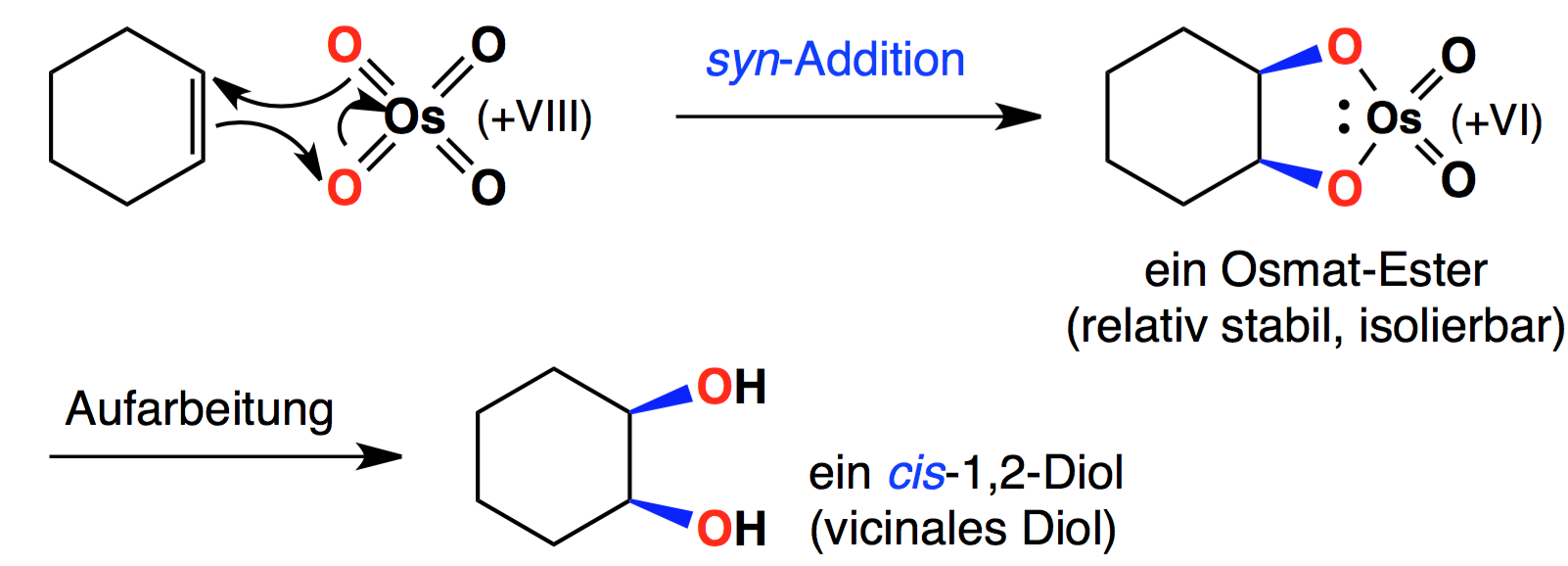


Bei der Reaktion werden zwei O-Atome der Oxidverbindungen an die DB des Alkens addiert:

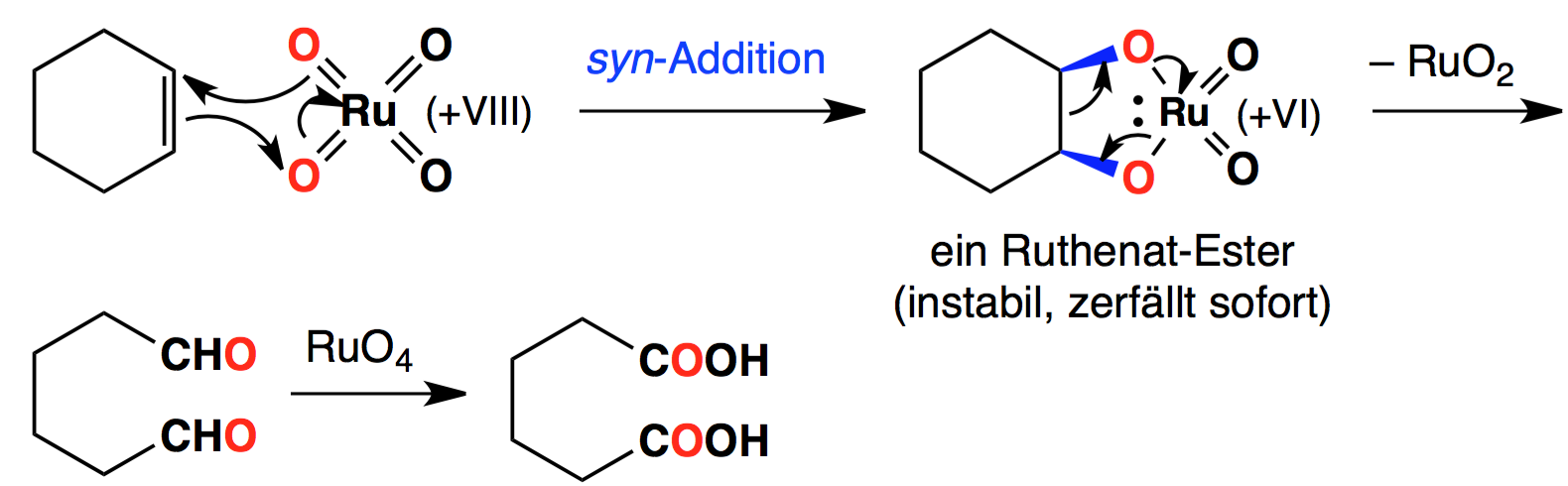
* **Permanganat** (MnO4-): *cis*-Dihydroxylierung



* **Osmiumtetroxid** (OsO4): *cis*-Dihydroxylierung



* **Rutheniumtetroxid** (RuO4): oxidative Spaltung (weil stärker oxidierend als die anderen Oxide)

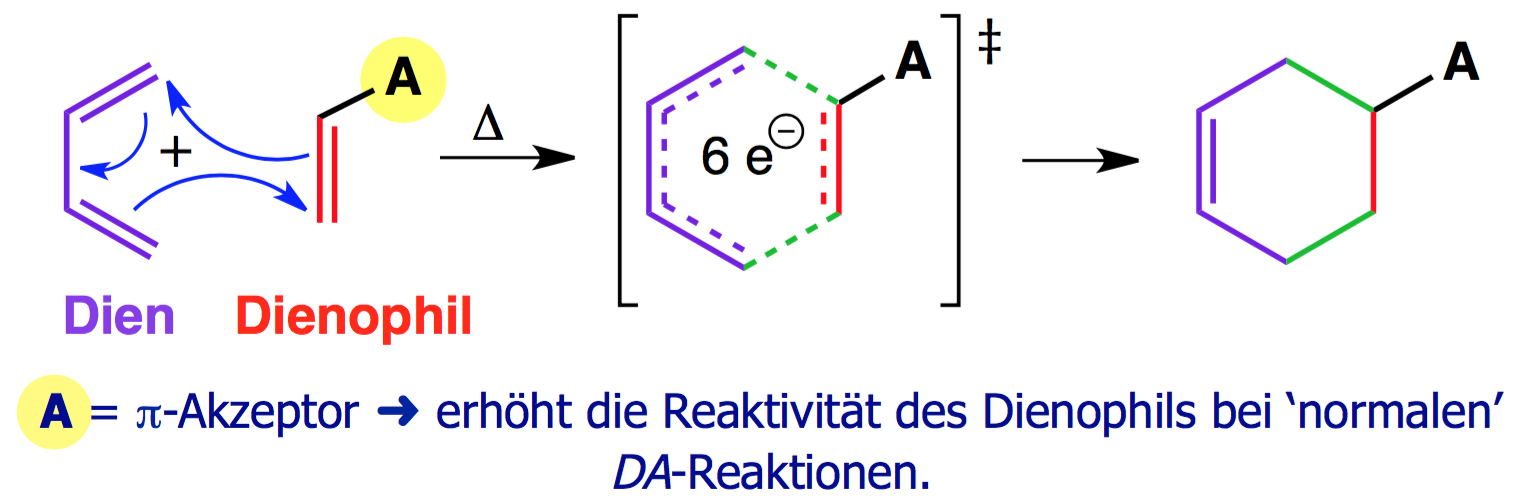


## diels-alder-reaktion (DA-Reakt.)

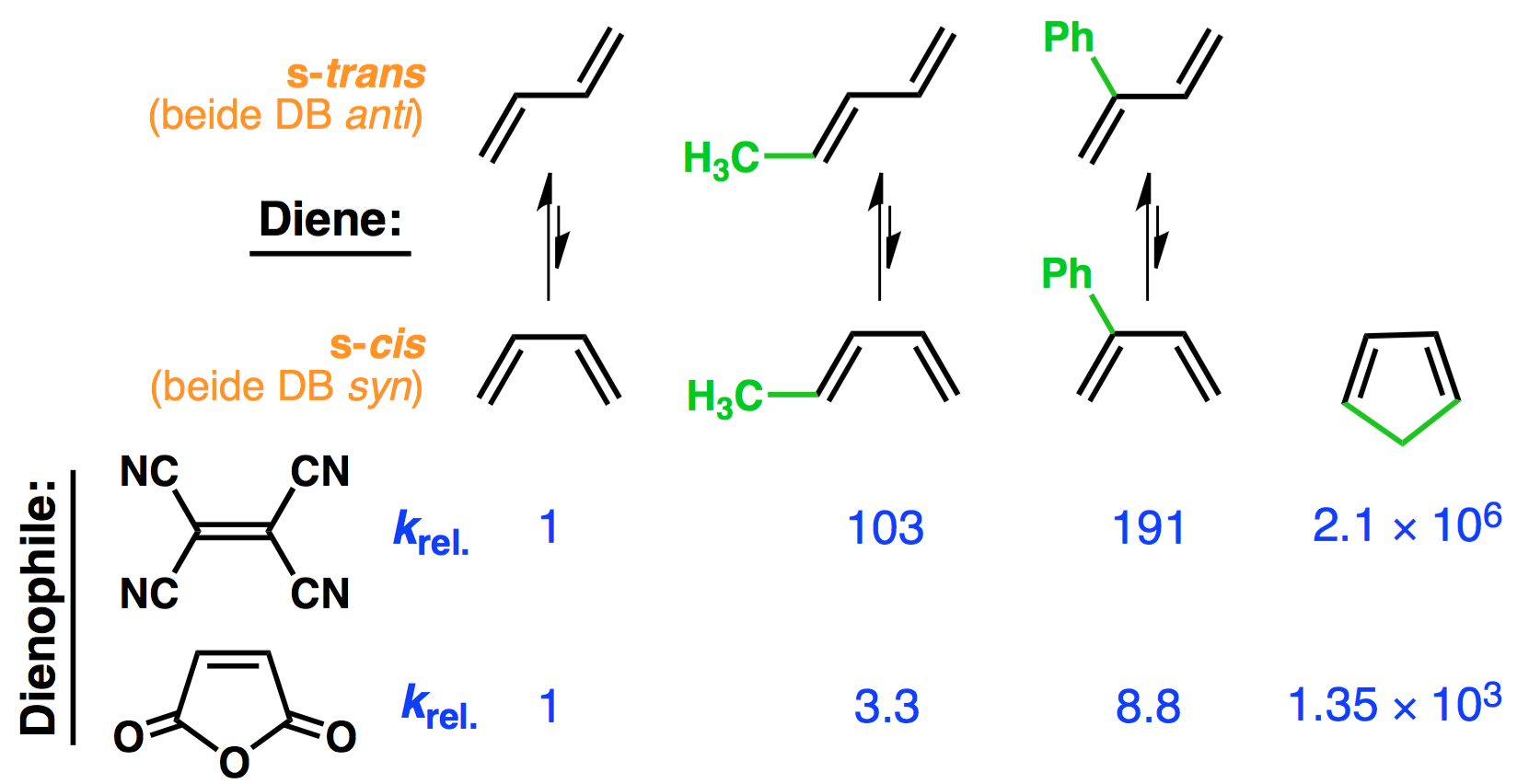
Wird auch als **[4π+2π]-Cycloaddition bezeichnet**. Die Zahlen beziehen sich auf die 4 π-Elektronen eines 1,3-**Diens** und die 2 π-Elektronen eines einfachen Alkens (**Dienophil**), die eine **einstufige[[2]](#footnote-2)** **Synchronreaktion** (hier: syn-Addition) eingehen.

Der Vorgang ist **thermisch induziert**, weshalb auf dem Reaktionspfeil entweder ein **∆** oder eine genaue **Temperatur** vermerkt wird. Es werden keine Katalysatoren o.ä. benötigt.

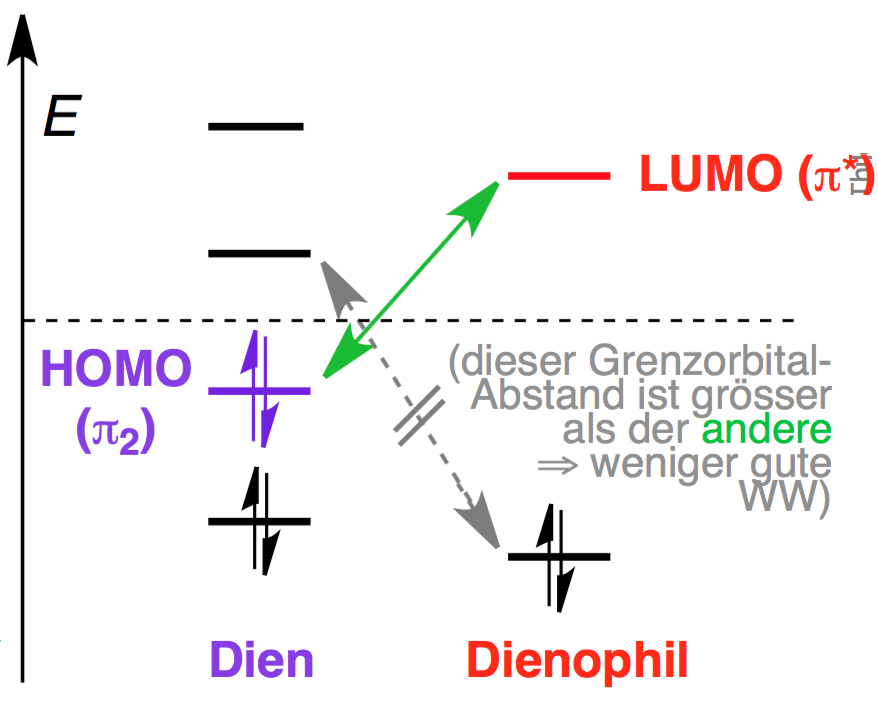
Die Diels-Alder-Reaktion ist das wichtigste Verfahren zur Herstellung von **Sechsringen**. Das Produkt enthält IMMER einen **Sechsring mit Doppelbindung**.

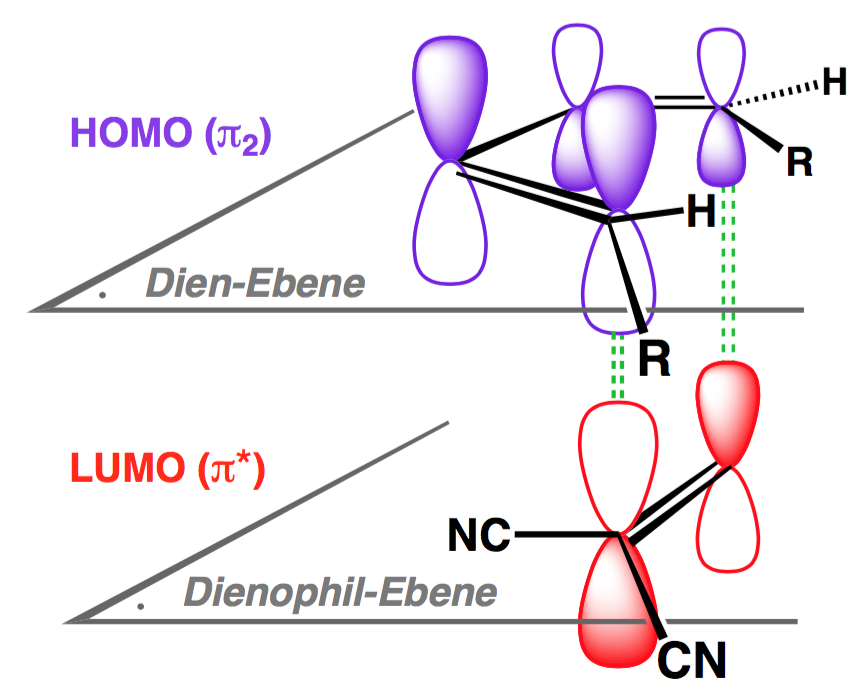


**Anmerkung**: Das Dien kann durch Rotation auch in *s-trans*-Stellung[[3]](#footnote-3) gebracht werden. Tatsächlich ist diese Konfiguration bevorzugt (vergl. GGW-Pfeile unten). Die DA-Reaktion kann jedoch **nur in *s-cis*-Stellung erfolgreich reagieren** (vergl. Orbitalüberlappung).



Die Ausbildung der zwei neuen σ-Bindungen findet durch WW zwischen **HOMO des Diens** und **LUMO** **des Dienophils** statt, sodass sich die **höhere e--Dichte des Diens** mit der **geringeren e--Dichte des Dienophils** ausgleichen.



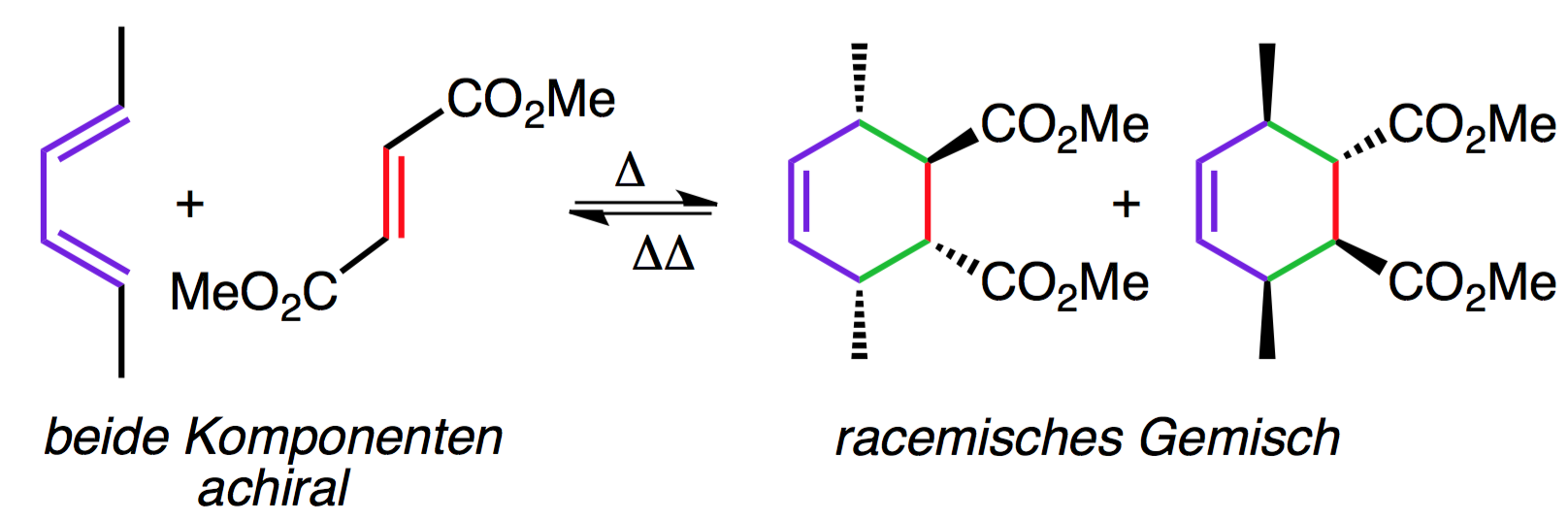


**Anmerkung**: die Orbitale sind in der Abbildung korrekt (übereinander) dargestellt, da eine „Kopf an Kopf“ Überlappung und zwei σ-Bindungen entstehen.

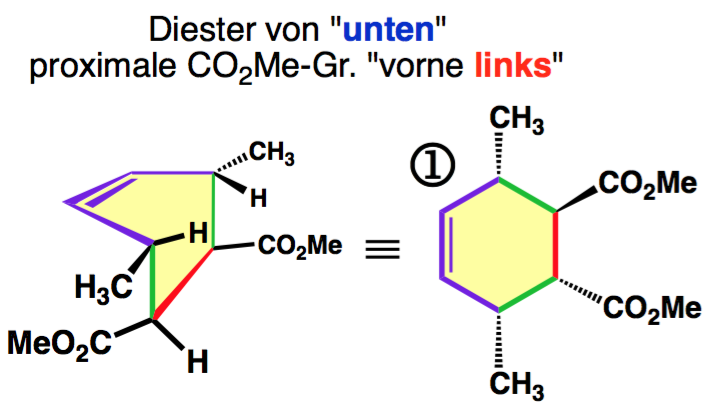
Die Orbitale dürfen **keinen** **Phasenwechsel aufweisen**!

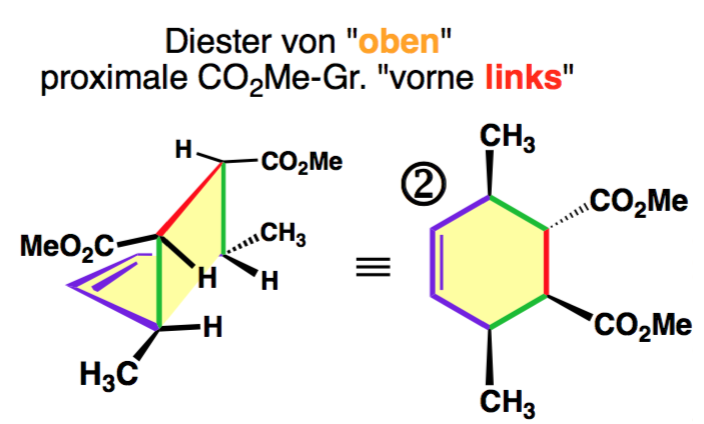
### stereochemie & Regioselektivität

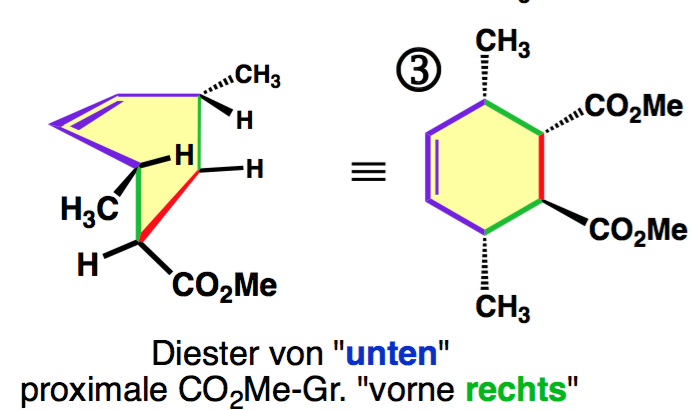
Es findet **ausschliesslich *syn*-Addition** (in Bezug auf beide Komponenten) statt, denn die überlappenden Orbitale beider Verbindungen müssen sich auf derselben Seite befinden und müssen die gleiche Phase aufweisen, um erfoglreich miteinander überlappen zu können.

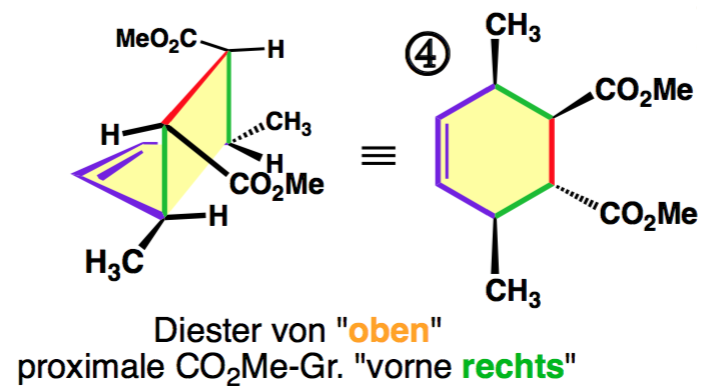


Erläuterung der **Reaktionsschritte** beider Produkte:





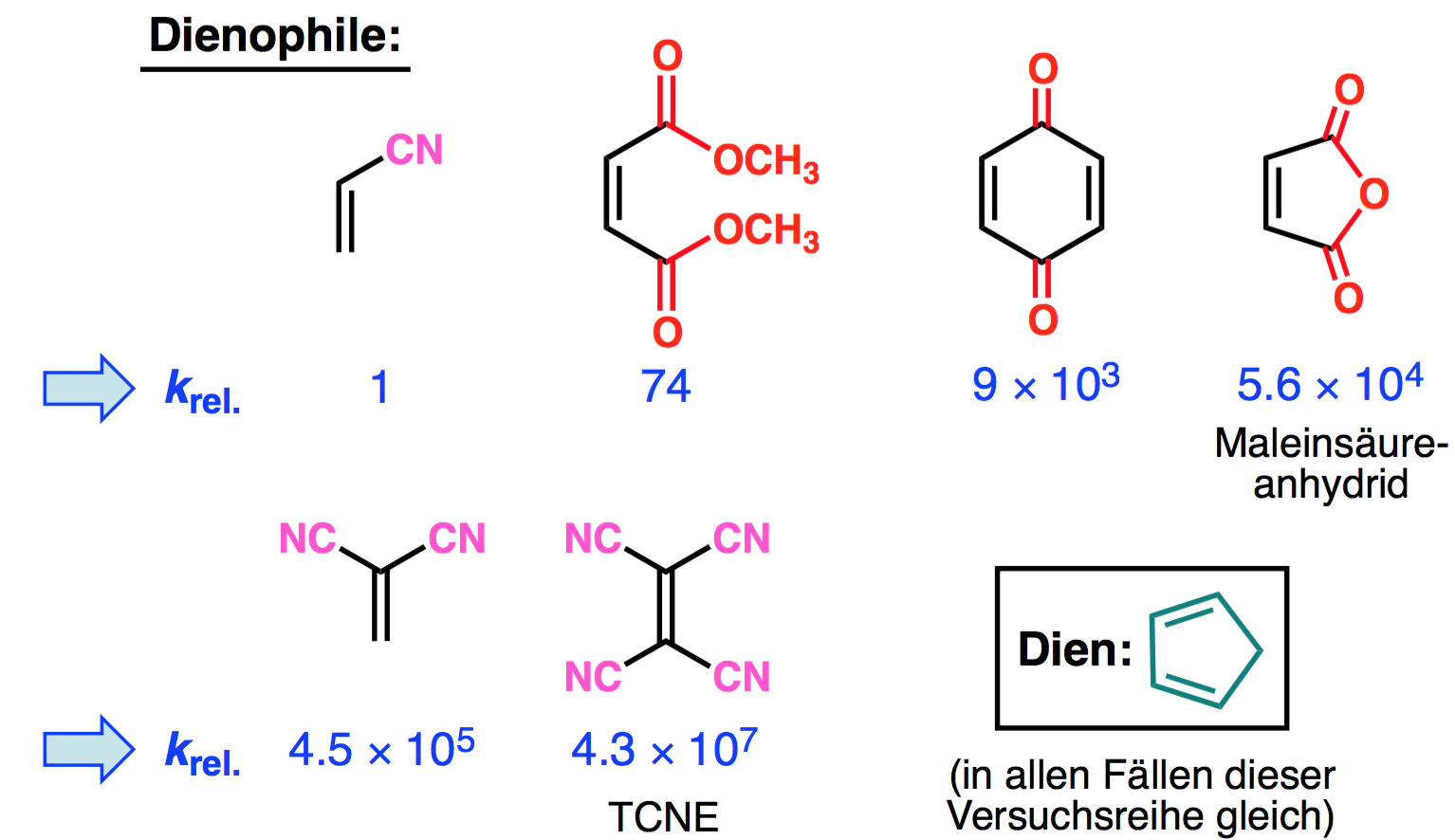




**Anmerkung**: ①=④, ②=③ (darum nur **2 Produkte**), ①+② sowie ③+④ sind Enantiomere

Folgende Faktoren **beschleunigen** die DA-Reaktion:

* **π/**σ**-Akzeptoren** am **Dienophil**: sie entziehen der DB zusätzlich negative Ladung und erhöhen damit die **elektrophile Reaktivität**.



* **π/**σ**-Donoren** und **hoher *cis*-Anteil** am Dien: beide Effekte erhöhen die Ladungsdichte und damit die **nukleophile Reaktivität**.

## 1,3-dipolare cycloadditionen

**1,3-Dipole**

Verbindungen mit 4π-Elektronen, die nur auf 3 Zentren verteilt sind (nicht so wie bei DA-Reaktion). Als Folge entstehen mehrere Grenzstrukturen, von denen eine auf dem 1- und 3-Zentrum entgegengesetzte Ladungen tragen. Bei der Addition muss jedoch nicht genau diese Struktur reagieren!

Analog zur DA-Reaktion können sie Additionen mit 2π-Systemen von Alkenen eingehen. Man spricht von 1,3-dipolaren Cycloadditionen.

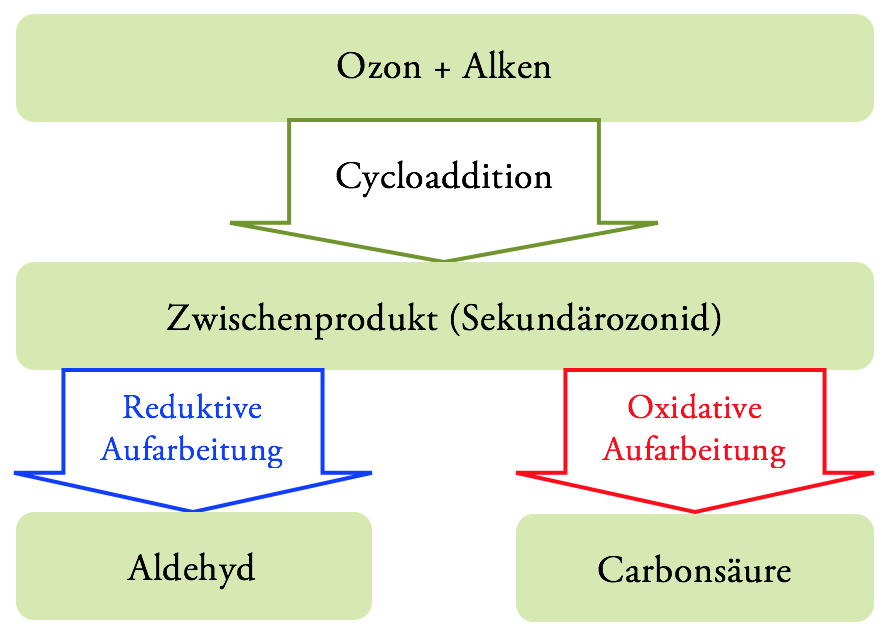
|  |  |
| --- | --- |
| **Diels-Alder** | **1,3-dipolare**  **Cycloaddition** |
| Dien als Elektrophil | 1,3-Dipol als El |
| Dienophil als Nu | Dipolarophil als Nu |
| ÜZ ⇨ 6-Ring | ÜZ ⇨ 5-Ring |

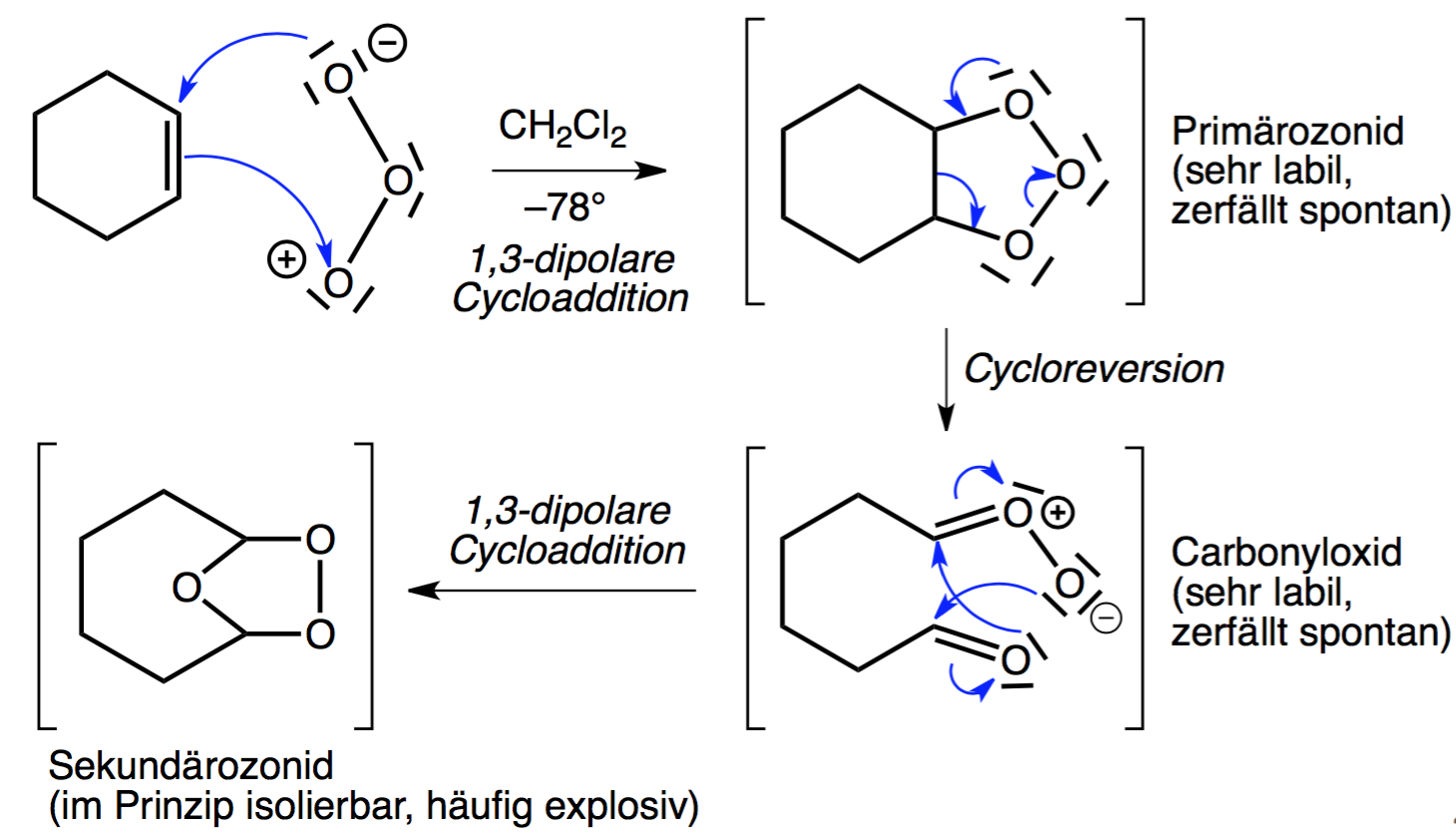
Folgende 1,3-Dipole werden nun genauer angeschaut:

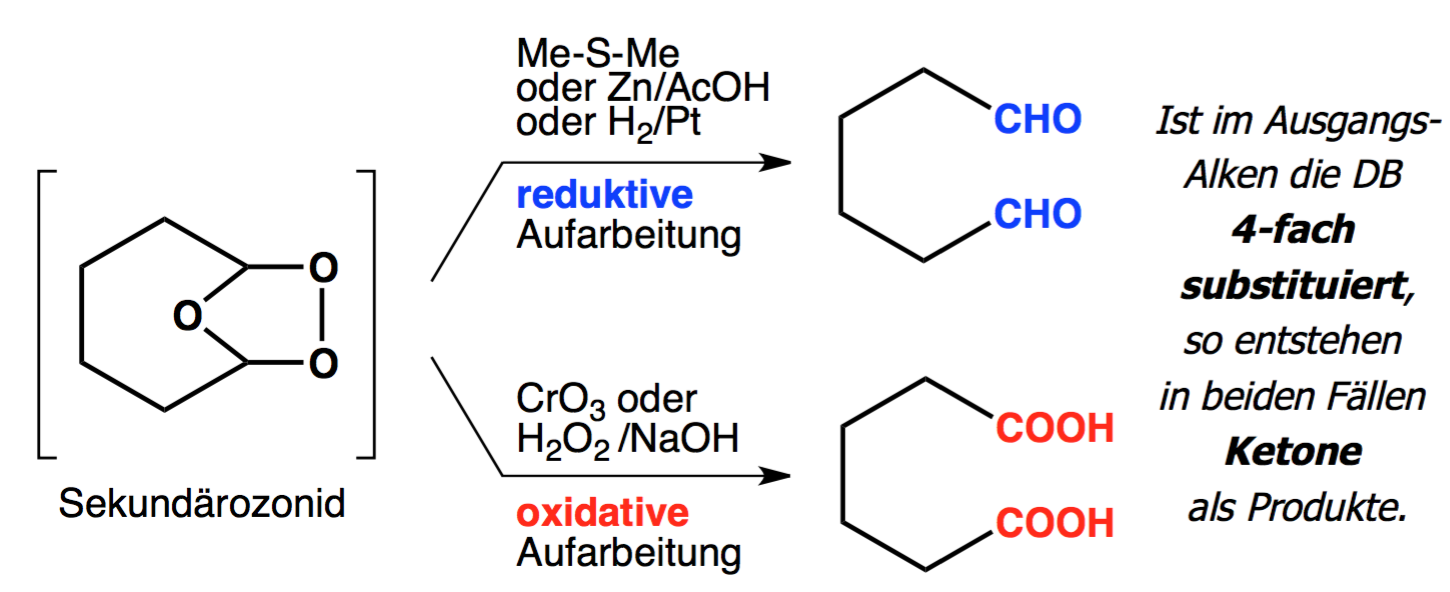
* **Ozon** (O3)
* **Azide** (RN3)
* **Diazoalkane** (CH2N2)

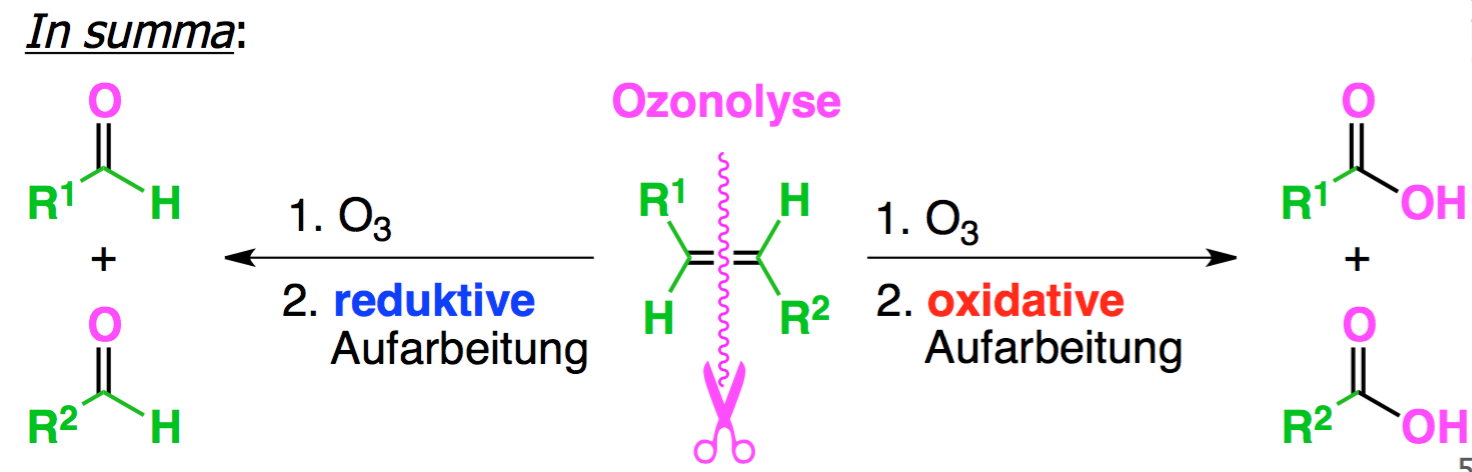
### ozonolyse von alkenen

O3 ist **elektrophil** und ein starkes **Oxidationsmittel**. Die Ozonolyse lässt sich kurz zusammenfassen:



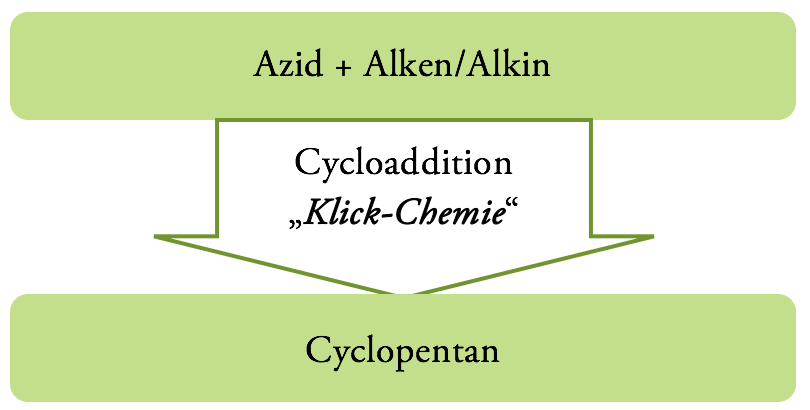
**Cycloaddition**:

**Aufarbeitung**:



* **reduktive Bedingungen**: Triphenylphosphin, Zink in Essigsäure oder Dimethylsulfid
* **oxidative Bedingungen**: Wasserstoffperoxid, Chrom(VI)oxid

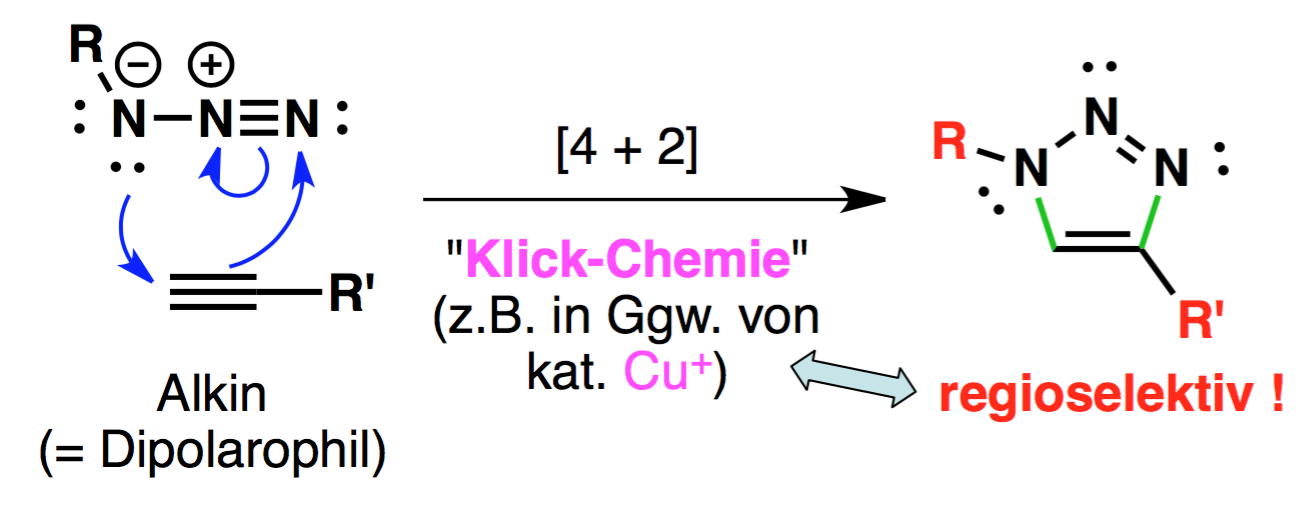
### Azide als 1,3-Dipole



Man zählt die Cycloaddition von Aziden auch zur „**Klick-Chemie**“, was Folgendes andeutet:

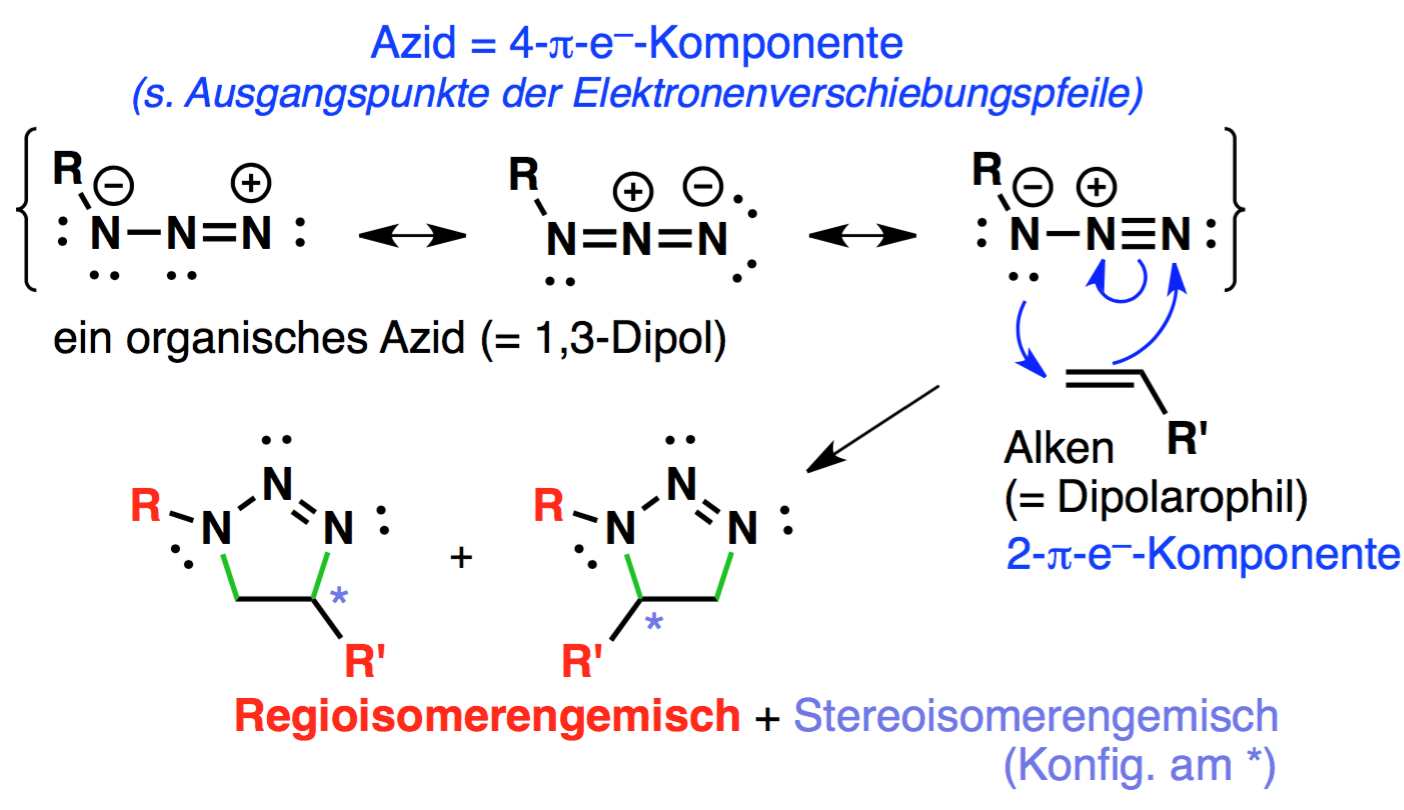
* **zuverlässige** und **schnelle** Verbindung einzelnen Komponenten zu Cyclus
* **hoche Selektivität** (**kaum** **Nebenprodukte**)
* **grosse Ausbeute**
* findet unter **milden physiologischen Bedingungen** statt

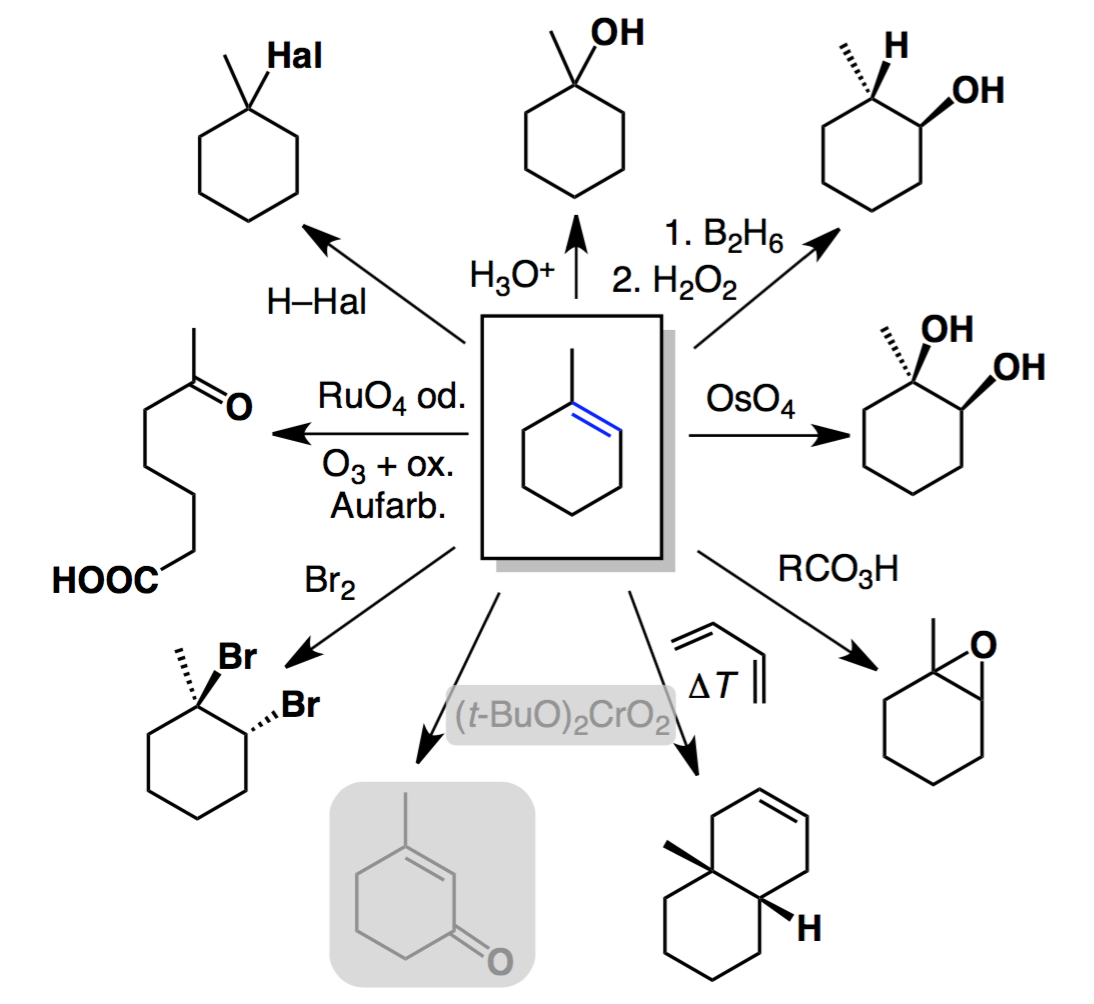
Oft werden dabei Metalle (**Cu****+**) als **Katalysatoren** eingesetzt.



#### regioselektivität

Ist die DB im Dipolarophil **unsymmetrisch substituiert**, können 1,3-Dipol (Azid) und Dipolarophil in zwei Orientierungen reagieren. Es ergeben sich z**wei regioisomere Produkte**.



Regioisomere = Konstitutionsisomere

## übersicht: alkene als ausgangsmaterial

1. bindendes Elektron [↑](#footnote-ref-1)
2. keine Zwischenprodukte [↑](#footnote-ref-2)
3. das „*s*“ bezieht sich auf „*single bond*“, d.h. man betrachtet Lage der Substituenten einer Einfachbindung. [↑](#footnote-ref-3)