

4 Additionen an CC-Mehrfachbindungen

Thermodynamische Aspekte der Additionsreaktionen an Ethylen

Mittlere Bindungsenergien (abhängig von der Art der Alkylreste):

$$\text{C}-\text{C}: 345 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C}=\text{C}: 610 \text{ kJ mol}^{-1}$$

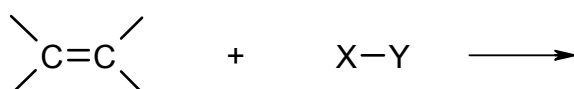
$$\text{C}\equiv\text{C}: 837 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$610 - 345 = 265 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Wert der } \pi\text{-Bindung)}$$

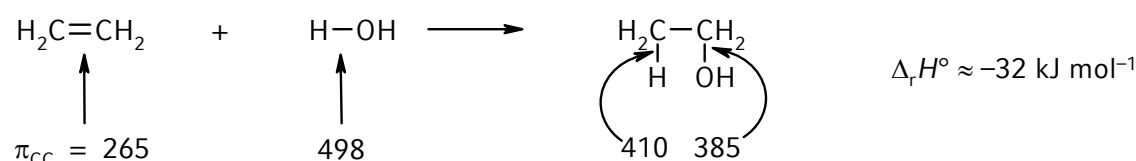
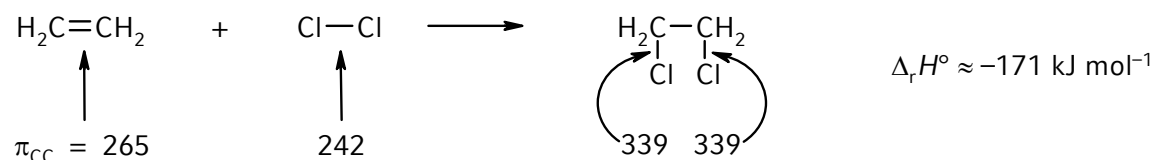
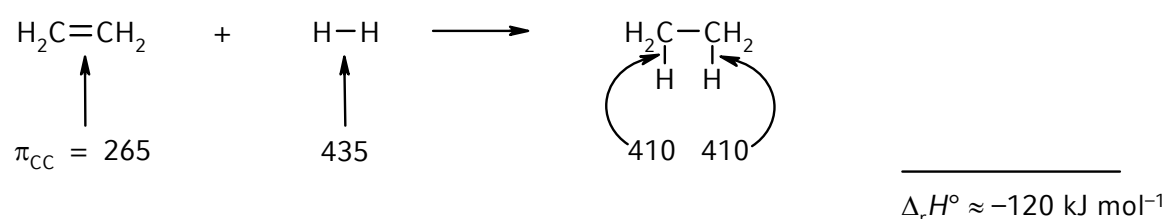
$$837 - 610 = 227 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Wert der 2. } \pi\text{-Bindung)}$$

Die erste π -Bindung ist ca. 80 kJ mol^{-1} , die zweite π -Bindung ca. 120 kJ mol^{-1} schwächer als die σ -Bindung.

Die häufigste Reaktion der Alkene ist die **Addition**. Dabei wird eine Gruppe X-Y an die Doppelbindung unter Auflösung der π -Bindung angelagert, so dass eine CC-Einfachbindung entsteht.



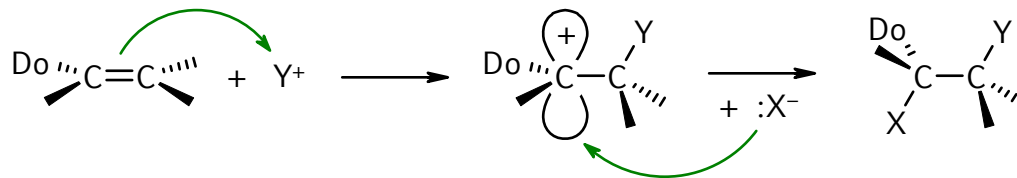
Wie bei den radikalischen Substitutionen besprochen, lässt sich ein **Näherungswert der Reaktionswärme** aus der Differenz der Dissoziationsenthalpien der zu brechenden und zu bildenden Bindungen ermitteln.



4.1 Mechanistische Einteilung

a) Einleitender elektrophiler Angriff

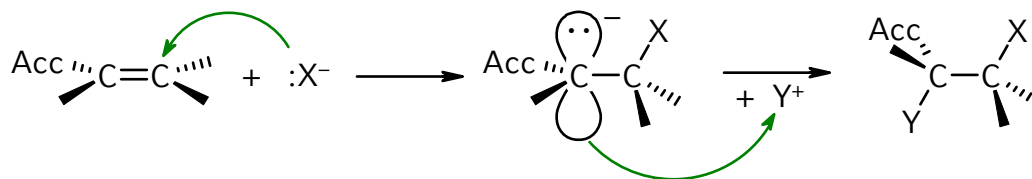
Bei unsubstituierten Alkenen oder Alkenen, die Elektronendonoren (z. B. Alkyl, Aryl, OR, NR₂) tragen.



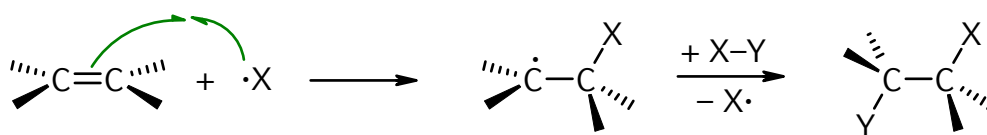
Aber: Verbrückte Zwischenstufen (Halonium-Ionen, Sulfonium-Ionen) bei vielen Halogenierungen, Sulfonylierungen etc.

b) Einleitender nucleophiler Angriff

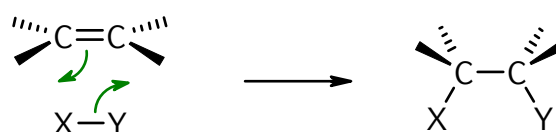
Bei CC-Doppelbindungen, die durch Elektroneakzeptoren (z.B. $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{X}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}$) substituiert sind



c) Radikalische Addition



d) Konzertierte Prozesse



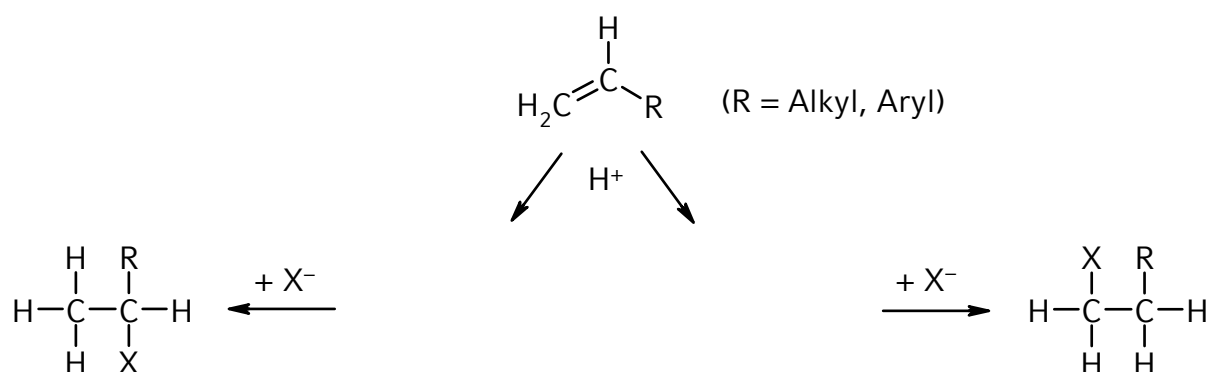
Orbitalsymmetrie-Regeln beachten.

4.2 Elektrophile Additionen

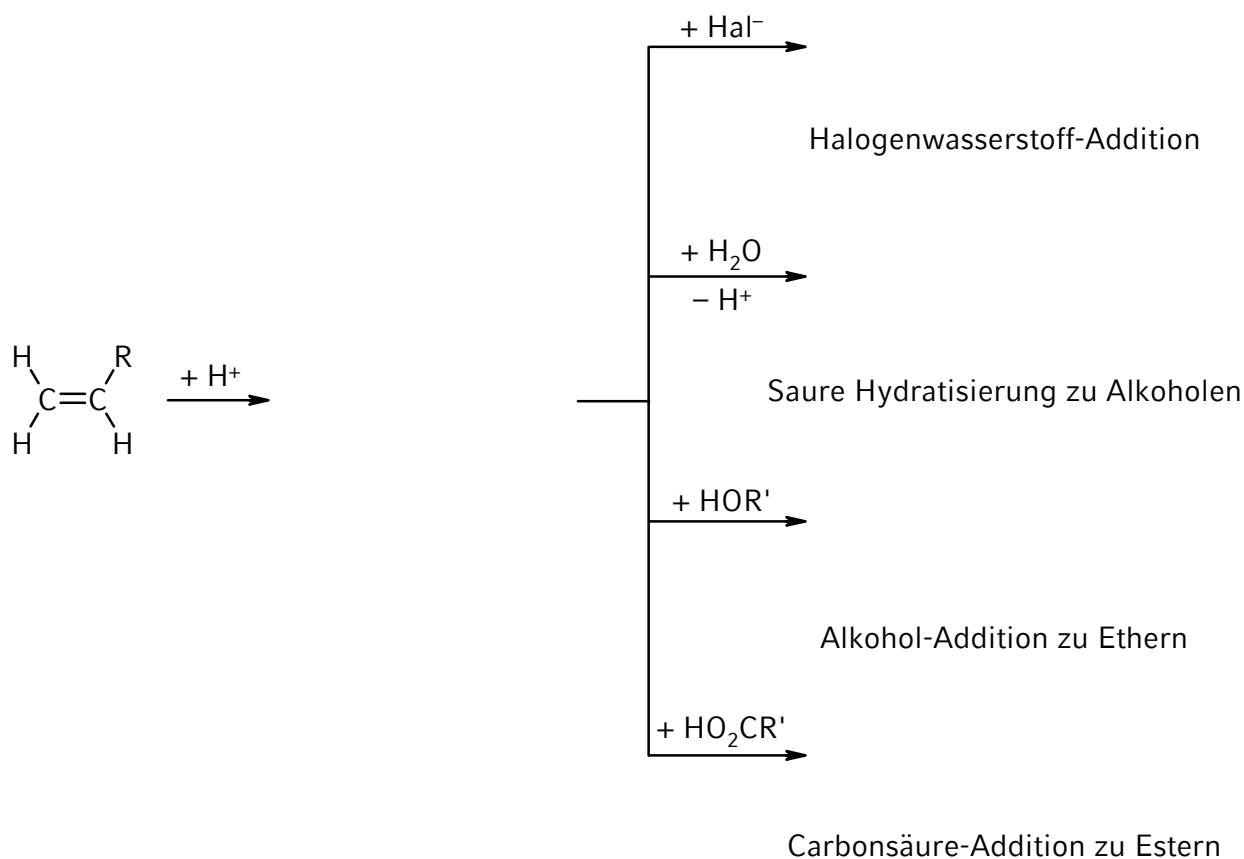
Additionen von HX und RX verlaufen i. A. über nicht verbrückte Zwischenstufen.

Zur Addition wenig acider Verbindungen HX (H₂O, ROH) ist Protonen-Katalyse erforderlich.

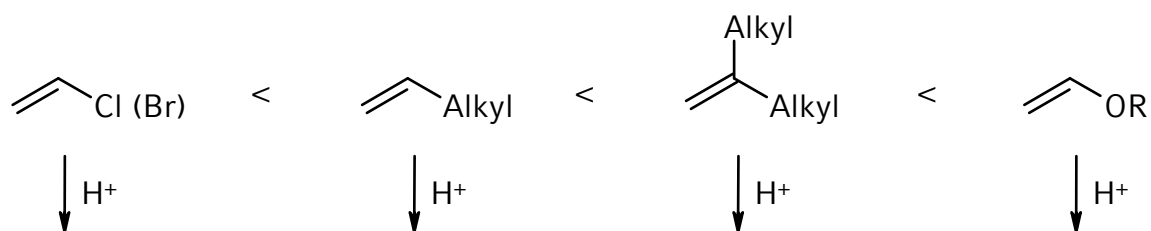
Die **Regioselektivität** wird durch die Stabilität des intermediären Carbenium-Ions bestimmt.



Markownikow: Wer schon hat, bekommt noch mehr.

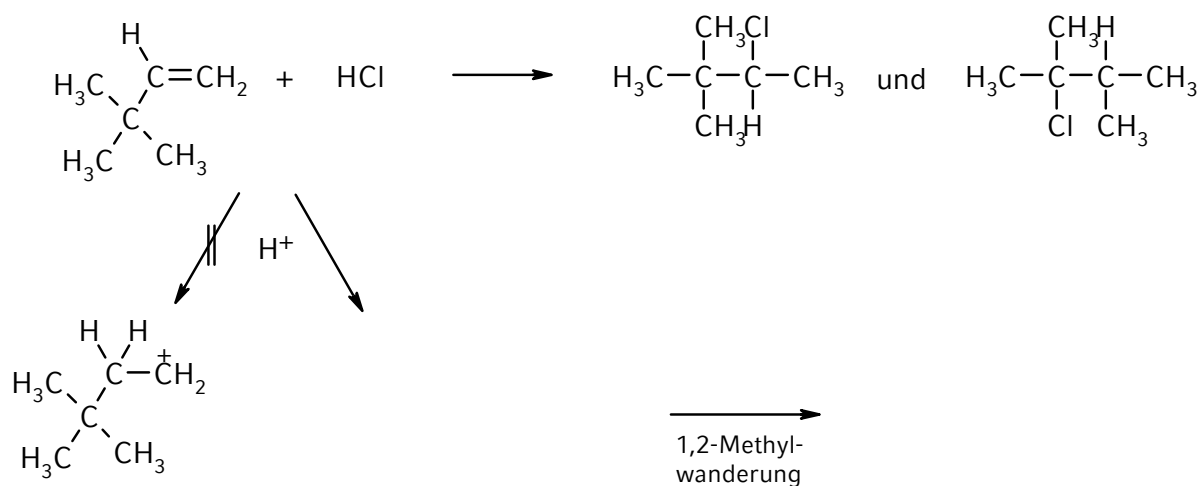


Die Reaktivitätsreihe lässt sich aus der Stabilisierung der intermediären Carbenium-Ionen ableiten.

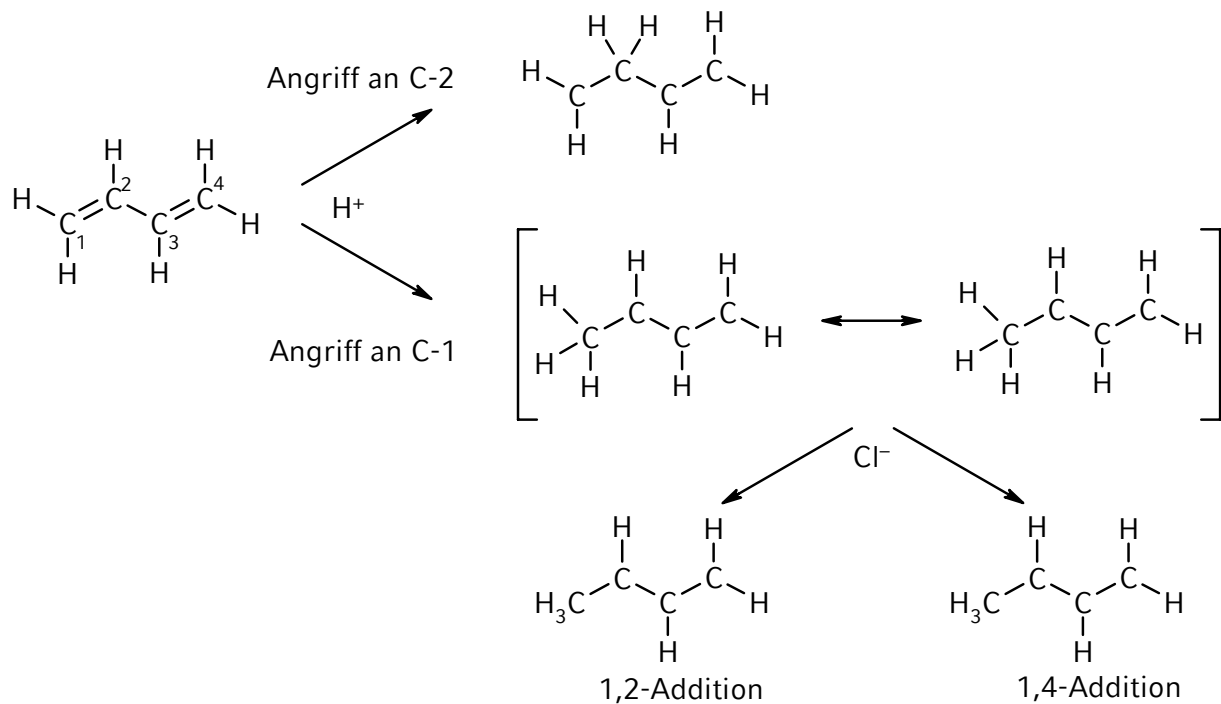


Da intermediär Carbenium-Ionen auftreten, sind Umlagerungen möglich.

Beispiel: Addition von HCl an 3,3-Dimethyl-but-1-en



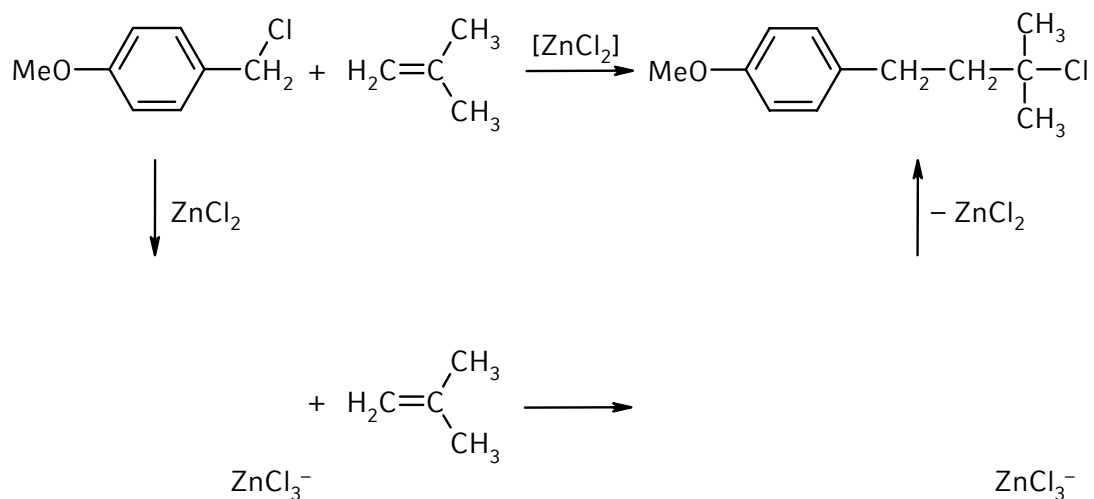
Addition von HCl an Buta-1,3-dien



Angriff an unsymmetrische Diene aus Stabilität des Allylkations ableitbar.

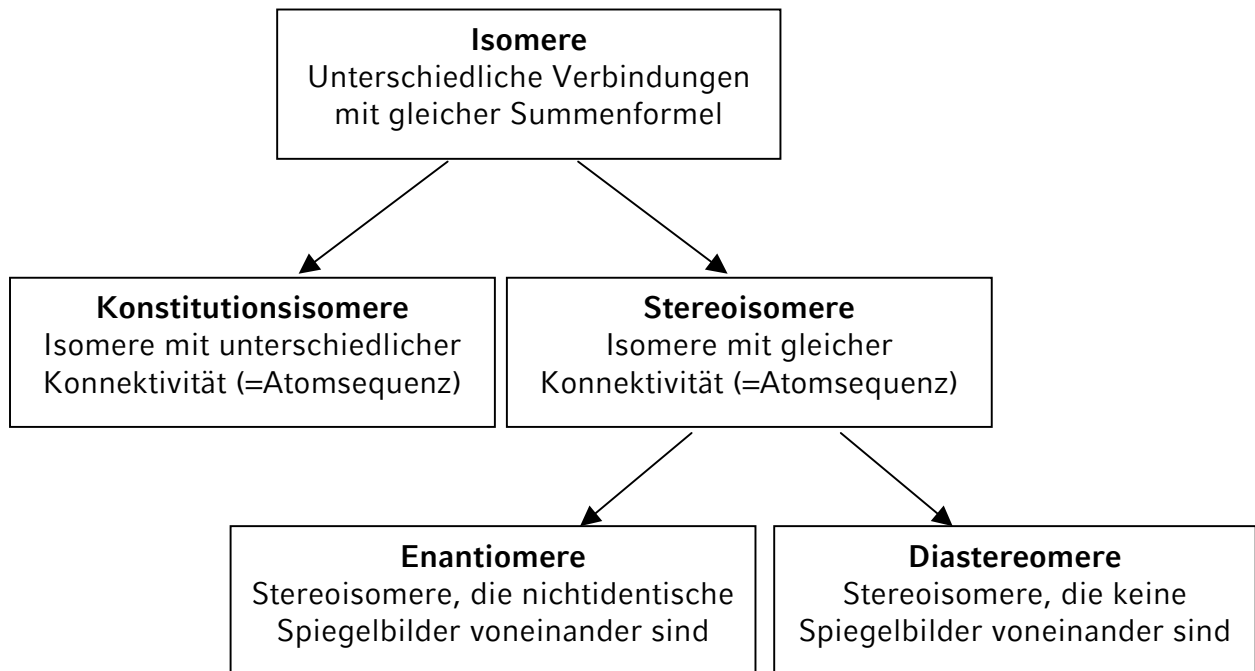


Additionen von R-X erfordern Lewis-Säure-Katalyse. Wenn R-X leichter ionisierbar ist als das Produkt, lässt sich die kationische Polymerisation unterdrücken.



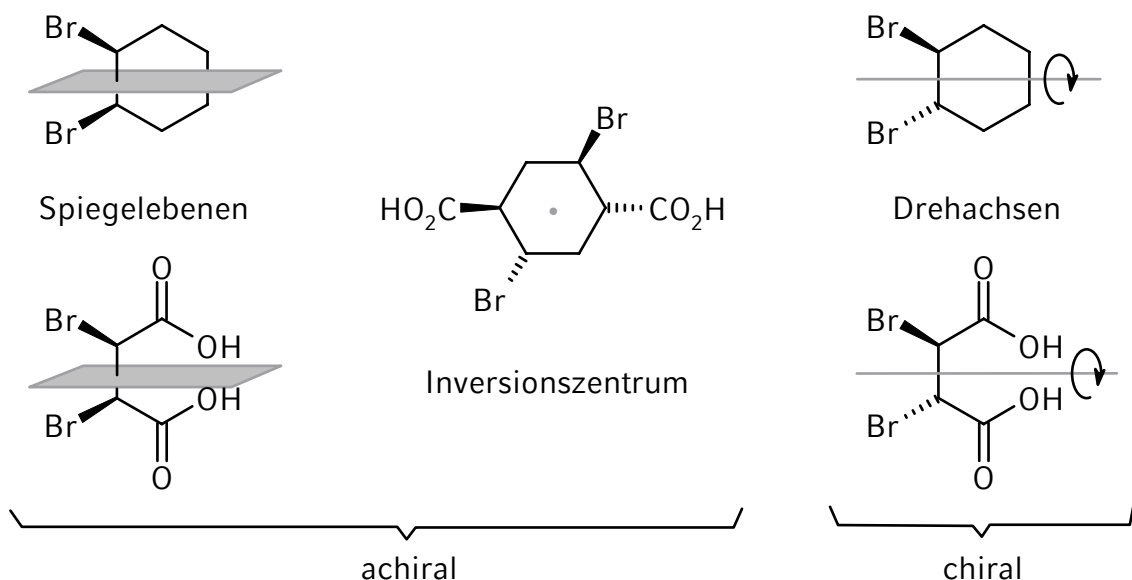
Wiederholung einiger Begriffe

- Isomerie



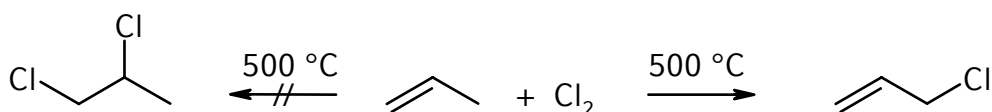
Für das Auftreten von Enantiomeren ist es erforderlich, dass sich die Moleküle von ihrem Spiegelbild unterscheiden. Solche Moleküle nennt man chiral.

Achirale Moleküle haben entweder eine intramolekulare Spiegelebene oder ein Inversionszentrum.

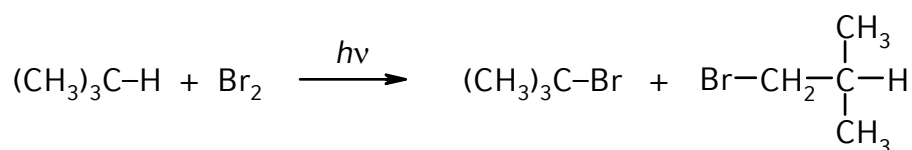


- **Selektivität**

Chemoselektiv sind Umsetzungen, bei denen ein Reagenz im Substrat bevorzugt eine von mehreren möglichen Transformationen bewirkt.



Regioselektiv ist eine molekulare Transformation, wenn sie bevorzugt an einer Stelle des Substrats erfolgt.



Stereoselektivität bezeichnet die bevorzugte Bildung eines von mehreren denkbaren Stereoisomeren.

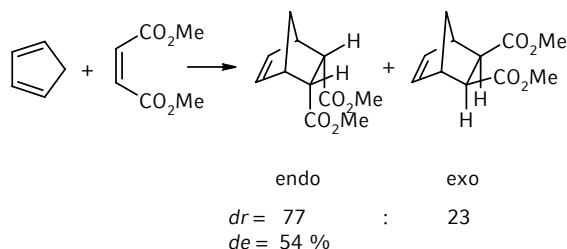
Diastereoselektivität

bezeichnet die bevorzugte Bildung eines von mehreren denkbaren Diastereomeren

dr = diastereomeric ratio
Verhältnis der Diastereomeren

de = diastereomeric excess
(Diastereomeren Überschuss =
% Hauptprodukt – % Nebenprodukt)

Beispiel



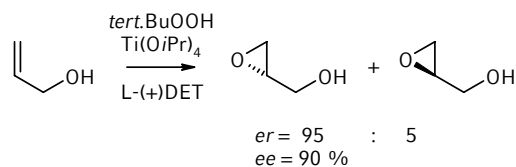
Enantioselektivität

bezeichnet die bevorzugte Bildung eines von zwei möglichen Enantiomeren

er = enantiomeric ratio
Verhältnis der beiden Enantiomeren

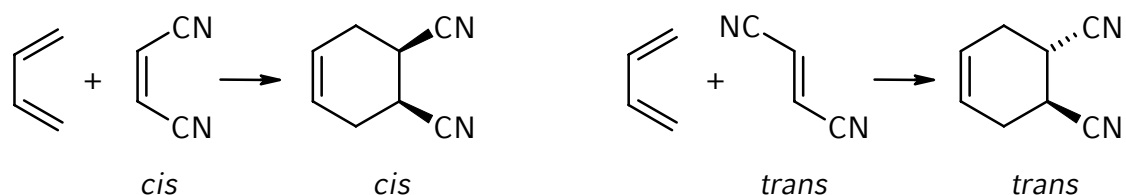
ee = enantiomeric excess = $|\%R - \%S|$
(Enantiomeren Überschuss)

Beispiel



Als stereospezifisch bezeichnete man früher Reaktionen, die mit so hoher Stereoselektivität verlaufen, dass nur eines der möglichen Stereoisomeren nachweisbar war.

Heute spricht man von stereospezifischen Reaktionen, wenn Ausgangsmaterialien, die sich nur in ihrer Konfiguration unterscheiden, in stereoisomere Produkte übergehen (IUPAC Gold Book, 2006).



- Homotop – Enantiotop – Diastereotop**

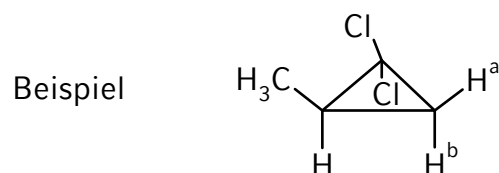
Homotope Gruppen (z. B., H^a , H^b) sind ununterscheidbar (weder durch Reagenzien, Enzyme, NMR-Geräte)



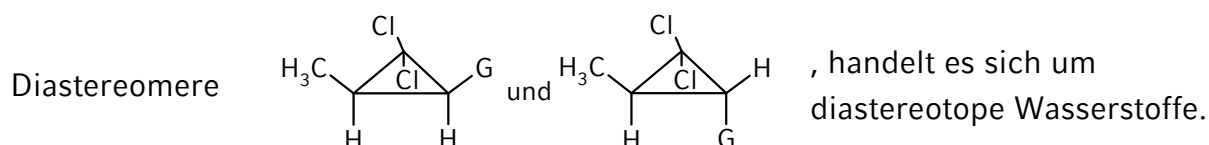
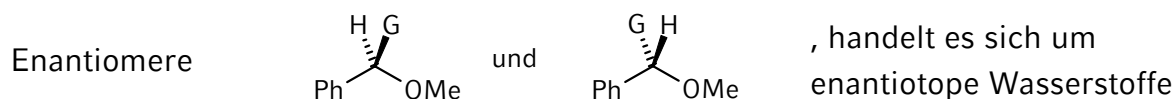
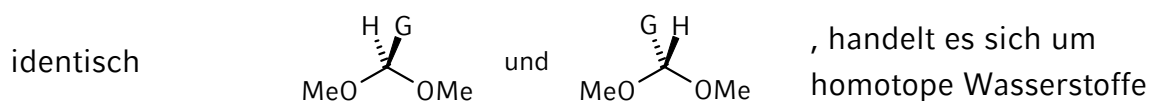
Enantiotop Gruppen (z. B., H^a , H^b) sind unterscheidbar durch chirale Reagenzien.



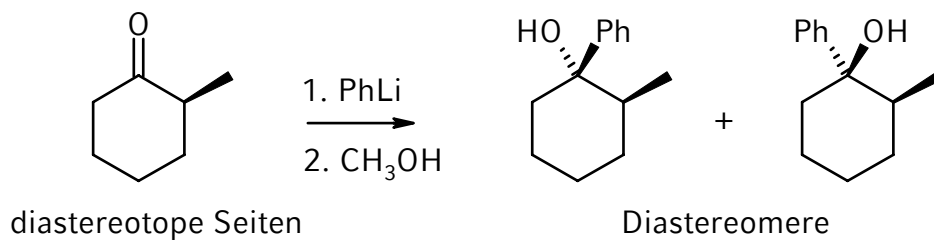
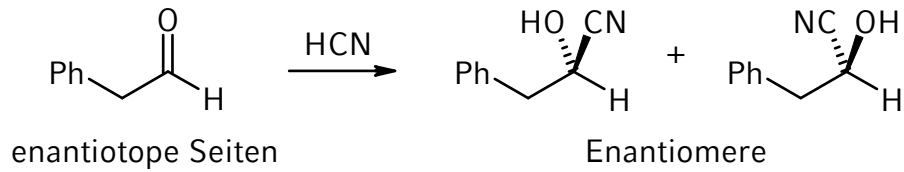
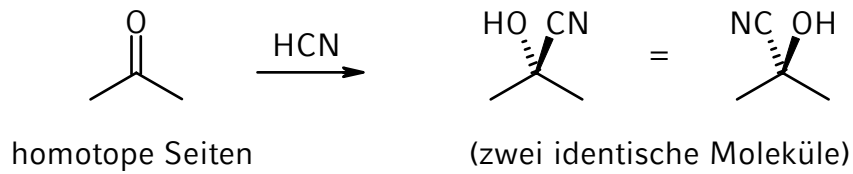
Diastereotop Gruppen (z. B., H^a , H^b) sind verschieden (verschiedene Reaktivität).



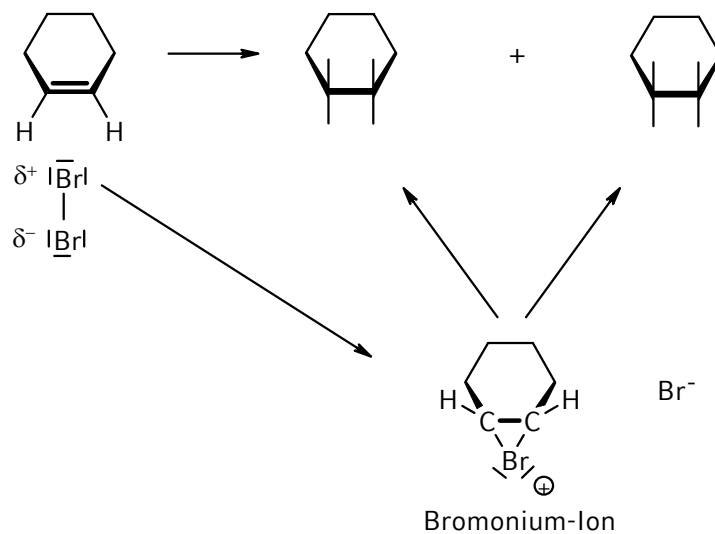
Zur Unterscheidung ersetzt man die fraglichen Gruppen (hier H-Atome) alternativ durch eine andere Gruppe. Sind die entstehenden Produkte



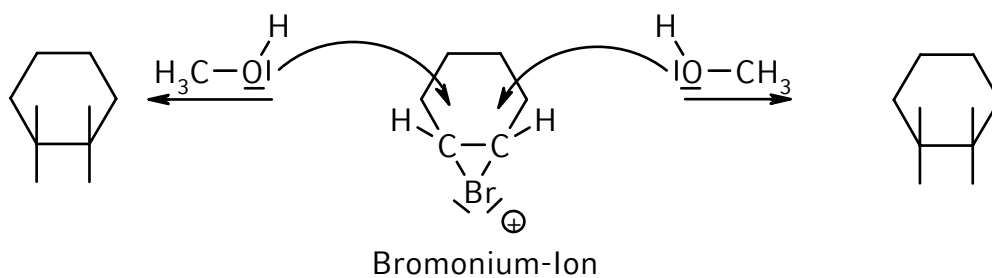
Entsprechend sind homotope, enantiotop und diastereotop Seiten definiert.



Additionen von Br₂

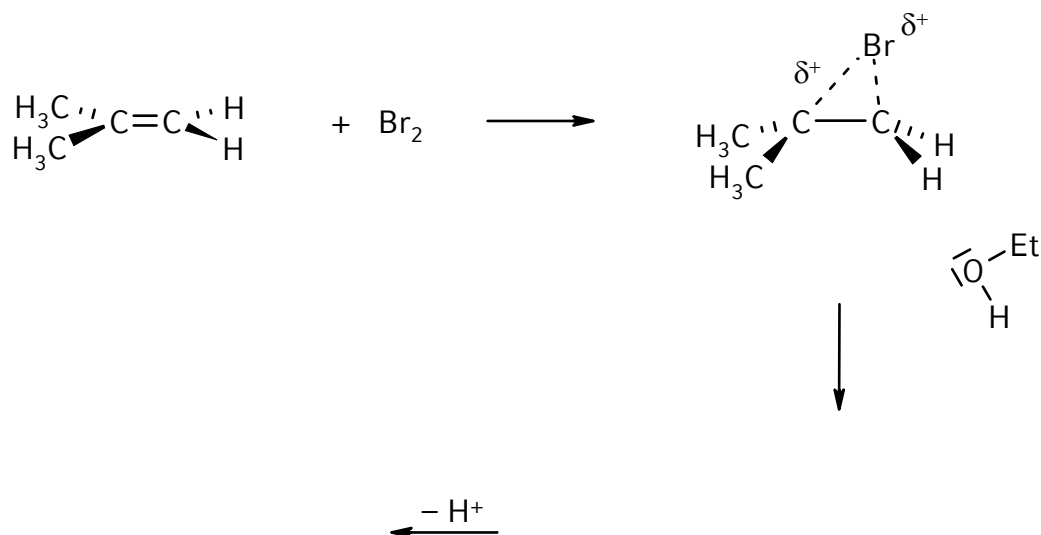


Führt man die Reaktion in nucleophilen Lösungsmitteln (z. B. Alkoholen) durch, kann das intermediäre Bromonium-Ion auch vom Lösungsmittel angegriffen werden.



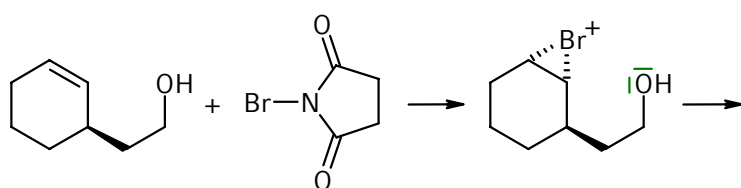
Das Auftreten intermediärer Bromonium-Ionen wurde aus der *anti*-Stereospezifität der Additionsreaktionen abgeleitet sowie aus den Abfangprodukten mit anderen Nucleophilen. In superaciden Medien lassen sie sich direkt beobachten.

Unsymmetrische Halonium-Ionen werden vom Nucleophil am höher substituierten Kohlenstoff angegriffen, was durch die ungleiche Bindungsstärke in den Halonium-Ionen erklärt werden kann.

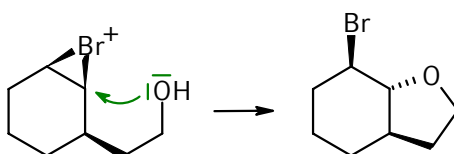


Analoge Reaktionen lassen sich auch intramolekular durchführen.

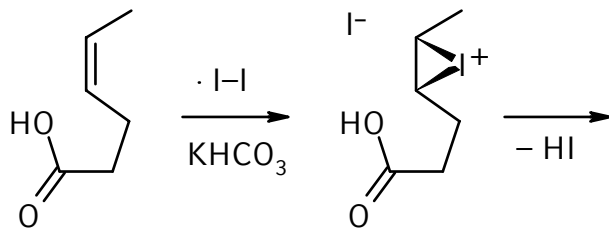
Brom-Veretherung



Warum verläuft diese Reaktion diastereoselektiv, d. h., warum läuft die folgende Reaktion nicht ab?

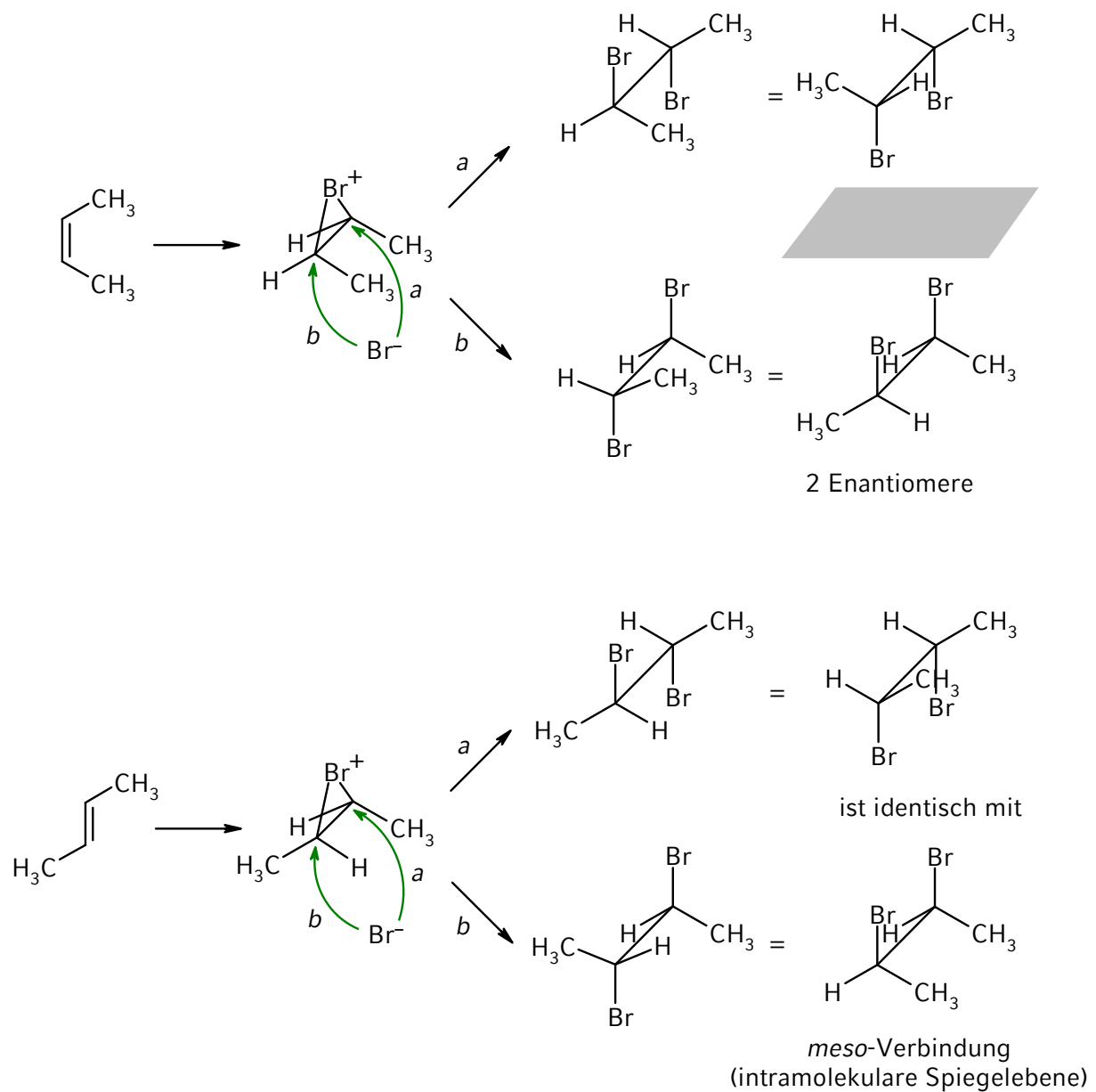


Iod-Lactonisierung



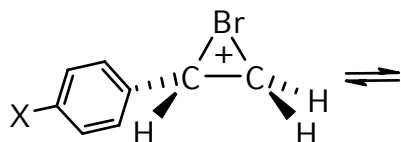
Bei Reaktionen mit Interhalogenverbindungen (I-Cl, I-Br, Br-Cl) greift zuerst das elektropositivere Halogen an.

Additionen an *cis*- und *trans*-But-2-en



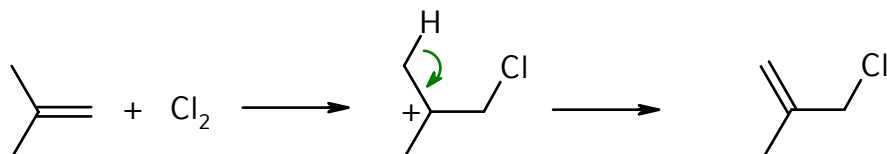
Cyclische Bromonium-Ionen wurden von Olah als langlebige Spezies in superaciden Medien ($\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$) NMR-spektroskopisch studiert.

Das Ausmaß der Verbrückung hängt von der Fähigkeit ab, mit der die Substituenten Carbenium-Ionen zu stabilisieren vermögen.



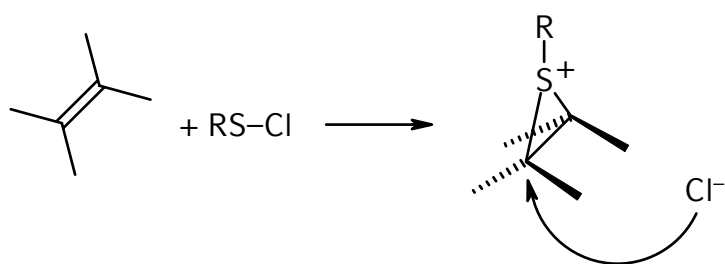
Mit zunehmendem Elektronenschub von X wird die Carbenium-Struktur gegenüber der Bromonium-Struktur begünstigt.

Alkene mit Verzweigung reagieren mit Cl_2 unter Substitution (Carbenium-Ion eliminiert Proton)



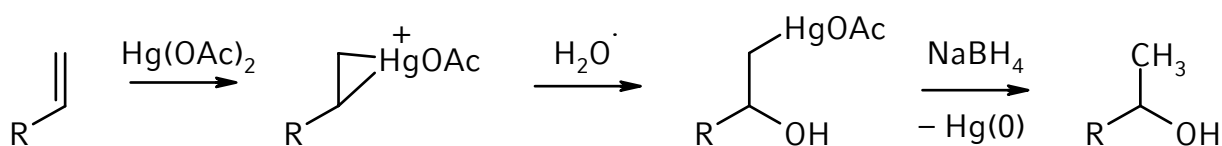
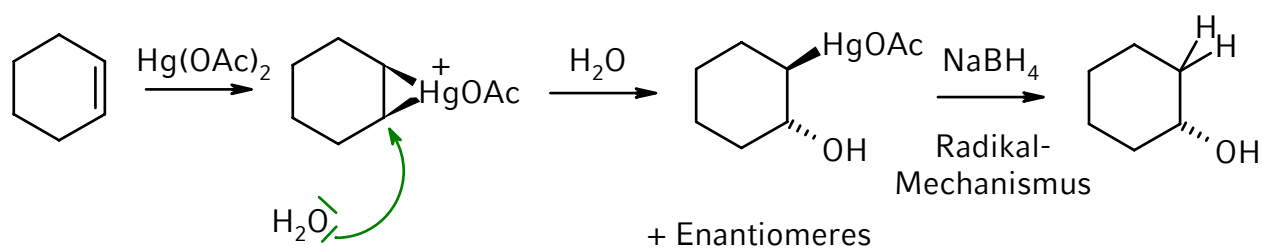
Verbrückte Zwischenstufen auch mit anderen Elektrophilen.

Verbrückung hat größere Bedeutung bei Sulfonylierungen (Addition von R-SCl), geringere bei Chlorierungen



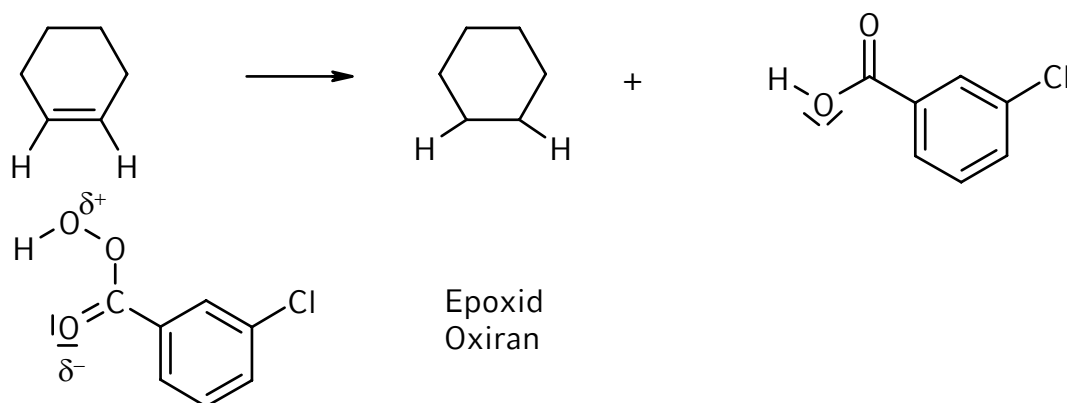
sehr stabil! Vgl. Nachbargruppen-Beteiligung

Oxymercurierung von Alkenen

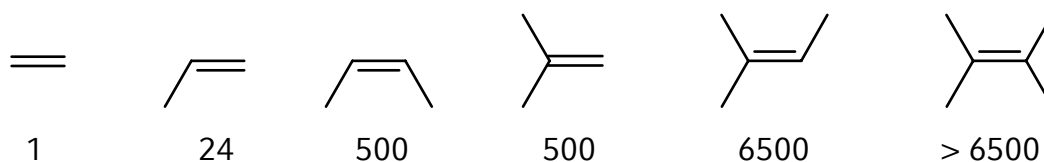


Epoxidierung von Alkenen

Die **Epoxidierung von Alkenen** mit Peroxycarbonsäuren ist mit der Bildung von Halonium-Ionen verwandt.



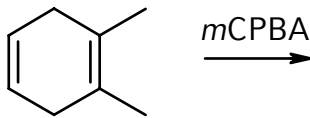
Wie bei anderen elektrophilen Additionen nimmt die Reaktivität von Doppelbindungen mit zunehmender Zahl der Alkylgruppen zu.



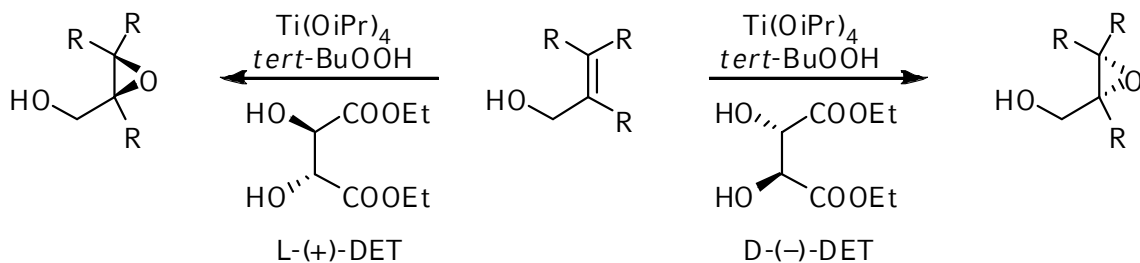
Wie bei Brom-Additionen zeigen 1,1- und 1,2-dialkylierte Ethylene ähnliche Reaktivität: Verbrückte Übergangszustände.

Bei Additionen von H^+ oder R^+ sind 1,1-Dialkylethylene dagegen viel reaktiver als 1,2-Dialkylethylene. Warum?

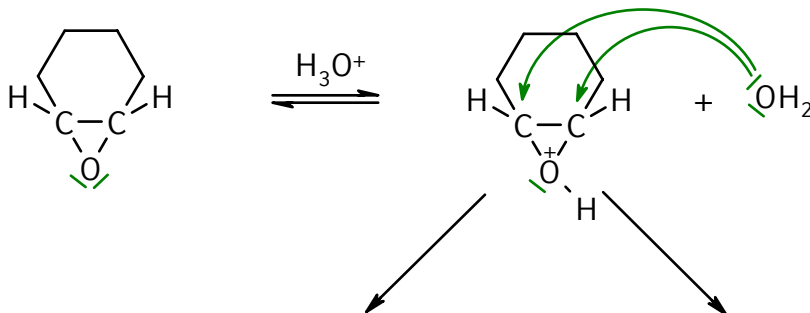
Damit ergibt sich die Möglichkeit der Differenzierung verschiedener substituierter Doppelbindungen.



Eine der wichtigsten enantioselektiven Reaktionen ist die **Sharpless-Epoxidierung** (Nobel-Preis 2001), die unter Verwendung katalytischer Mengen von L-(+)- oder D-(-)-Weinsäurediethylester (Diethyltartrat, DET) primäre und sekundäre Allylalkohole in nahezu enantiomerenreine Epoxide überführt.



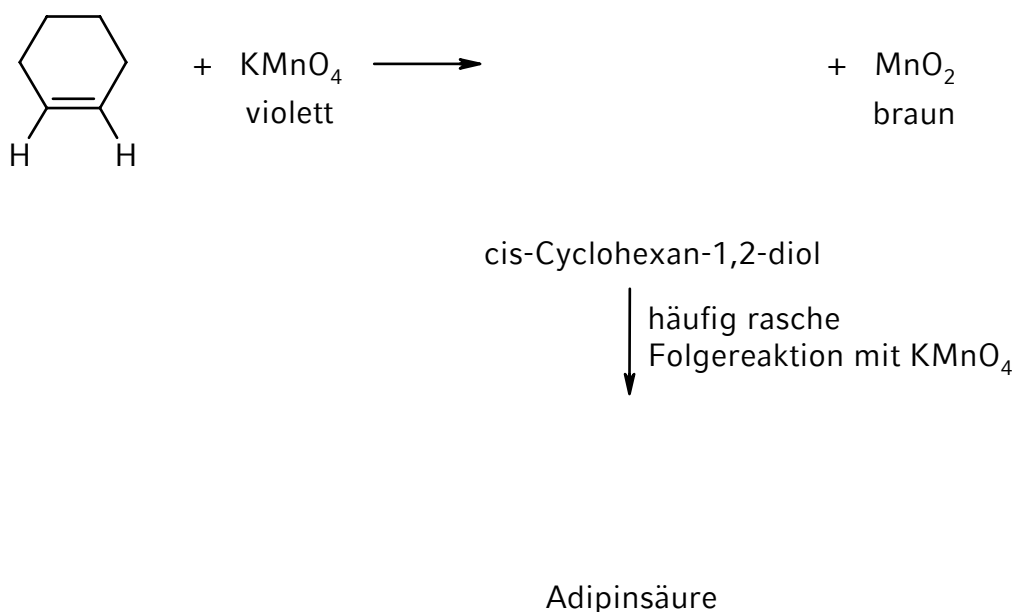
Unter Säurekatalyse lassen sich Epoxide spalten



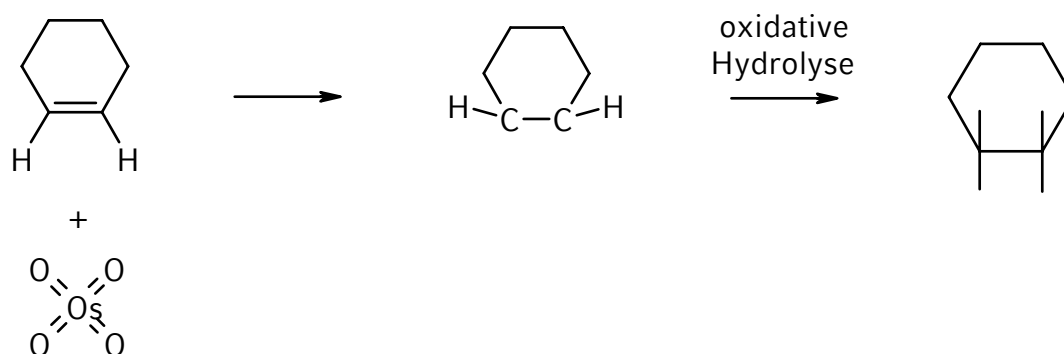
Durch Kombination dieser beiden Reaktionen (Epoxidierung und Säure-katalysierte Wasser-Addition) wird an jedes der beiden C-Atome der Doppelbindung eine OH-Gruppe angelagert, wobei 1,2-Diole entstehen. Man spricht von anti-Dihydroxylierungen.

syn-Dihydroxylierung

Die Baeyer-Probe verläuft ebenfalls über die Bildung von 1,2-Diolen, die unter bestimmten Bedingungen isolierbar sind. Weiteroxidation der 1,2-Diole führt zu CO_2 (aus $=\text{CH}_2$), Carbonsäuren (aus $=\text{CHR}$) oder Ketonen (aus $=\text{CR}_2$). Auf diese Weise wurde früher die Lage von Doppelbindungen in Molekülen bestimmt.



Der Mechanismus der syn-Dihydroxylierung mit KMnO_4 ist dem der Oxidation mit Osmiumtetroxid (flüchtig und sehr giftig!) verwandt.



In der Praxis wird diese Reaktion, die selektiv zum syn-Dihydroxylierungsprodukt führt, mit katalytischen Mengen an OsO_4 und stöchiometrischen Mengen an H_2O_2 durchgeführt. Der cyclische Ester wird oxidativ hydrolysiert, so dass OsO_4 zurückgebildet wird.