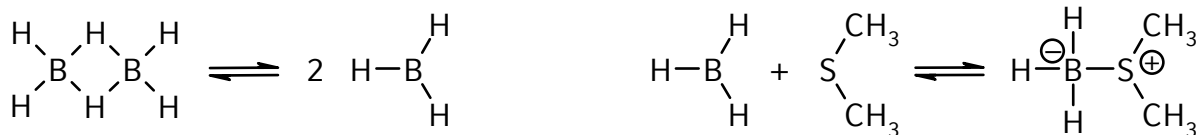
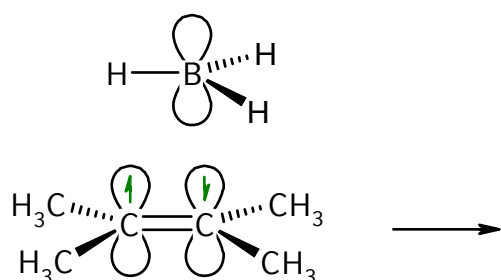


Hydroborierung

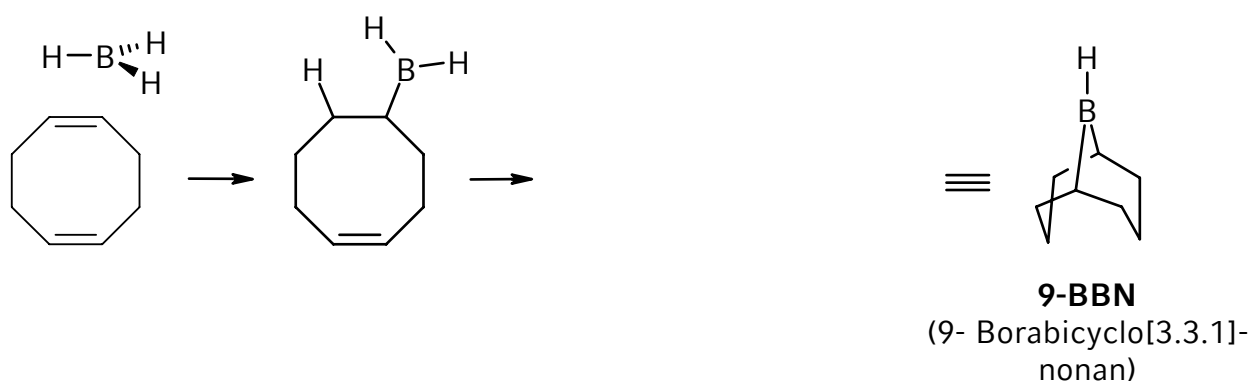
BH₃ wird entweder als Dimer (B₂H₆) oder als Addukt mit Lewis-Basen (Me₂S, THF) eingesetzt. Das in kleiner Gleichgewichtskonzentration vorliegende BH₃ (Elektronenlücke am Bor) vermag sich regio- und syn-stereoselektiv an Doppelbindungen zu addieren.



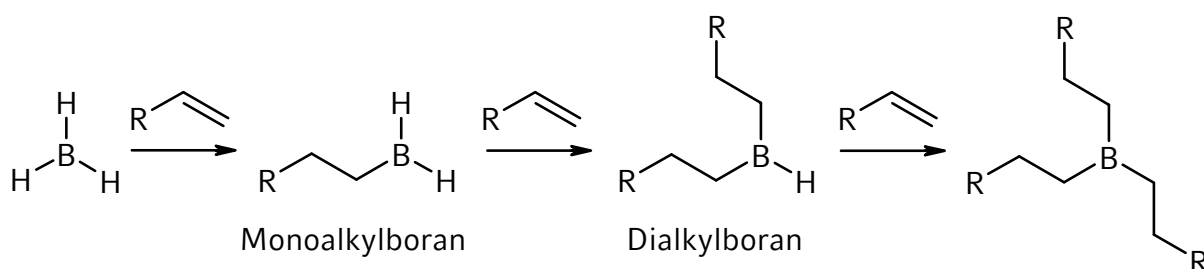
kleine Stationärkonzentrationen an freiem monomerem Boran



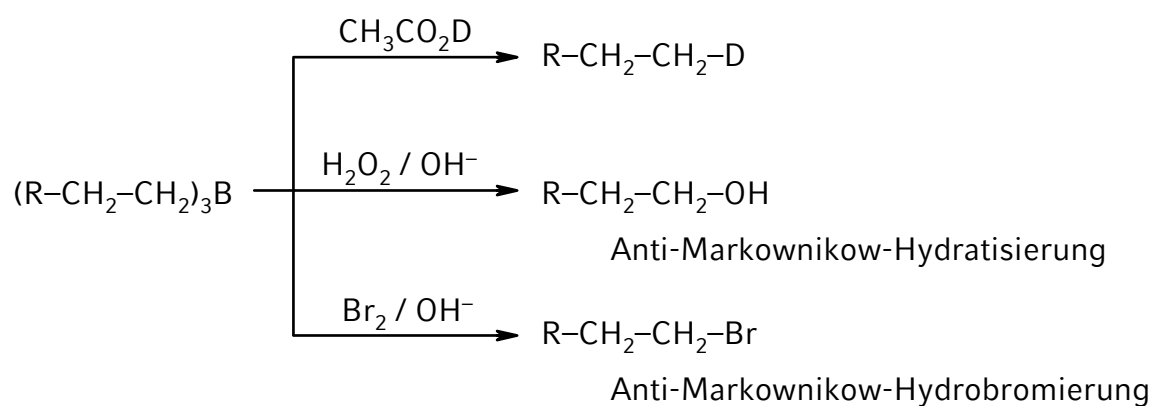
Thexylboran



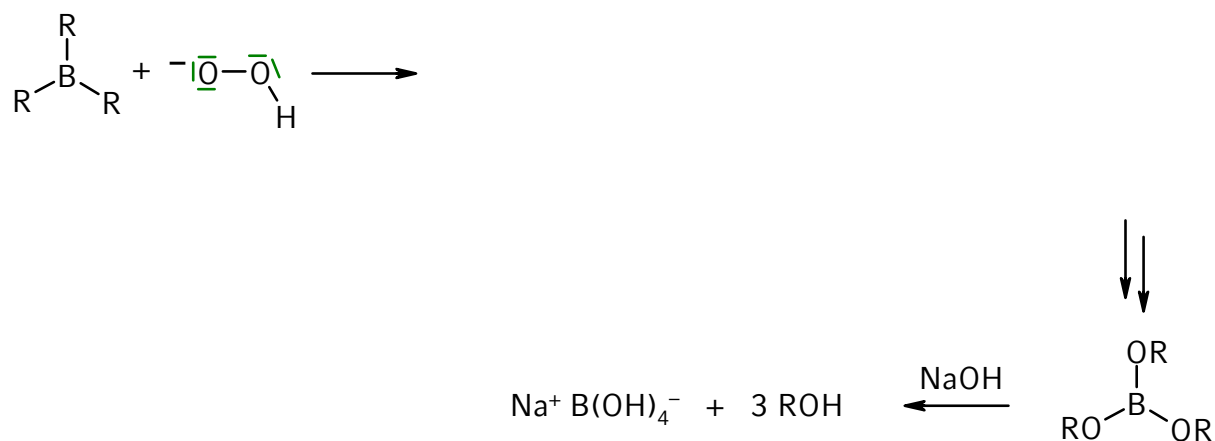
Bei Additionen an sterisch wenig gehinderte terminale Alkene, können sich die primär entstehenden Monoalkyl- und Dialkylborane an weitere Alken-Moleküle addieren.



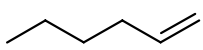
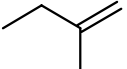
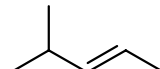
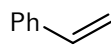
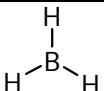
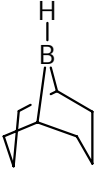
Wichtige Folgereaktionen:



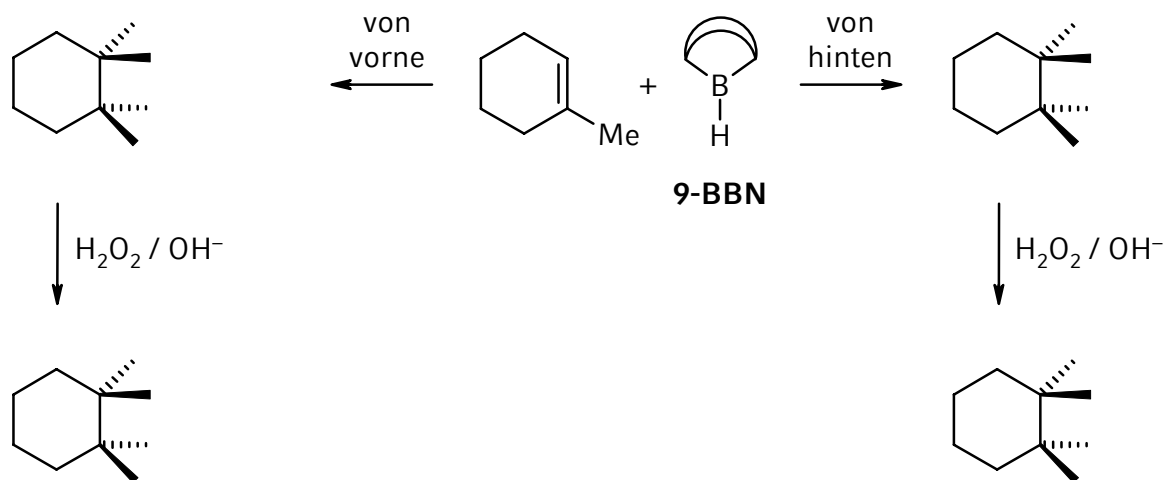
Mechanismus:



Regioselektivität: Bor greift die Position an, die positive Ladung weniger gut stabilisieren kann. Der elektronische Effekt wird durch sterische Effekte verstärkt.

				
	94	99	57	80
 9-BBN	99.9	99.9	99.8	98.5

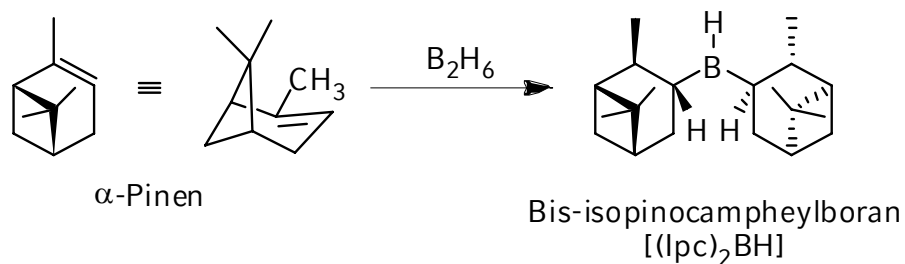
Stereoselektivität: syn-Addition



Die Oxidation verläuft unter Erhalt der Konfiguration (vgl. obigen Mechanismus).

Enantioselektive Hydroborierung

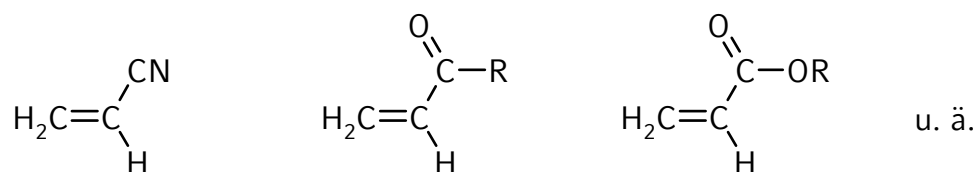
Ein chirales Hydroborierungsreagenz erhält man durch Umsetzung von BH_3 mit dem in beiden enantiomeren Formen vorkommenden Monoterpen α -Pinen.



$(\text{lpc})_2\text{BH}$ greift die enantiotopen Seiten einer prochiralen Doppelbindung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten an, sodass nach oxidativer Aufarbeitung aus prochiralen Alkenen enantiomeren-angereicherte Alkohole entstehen.

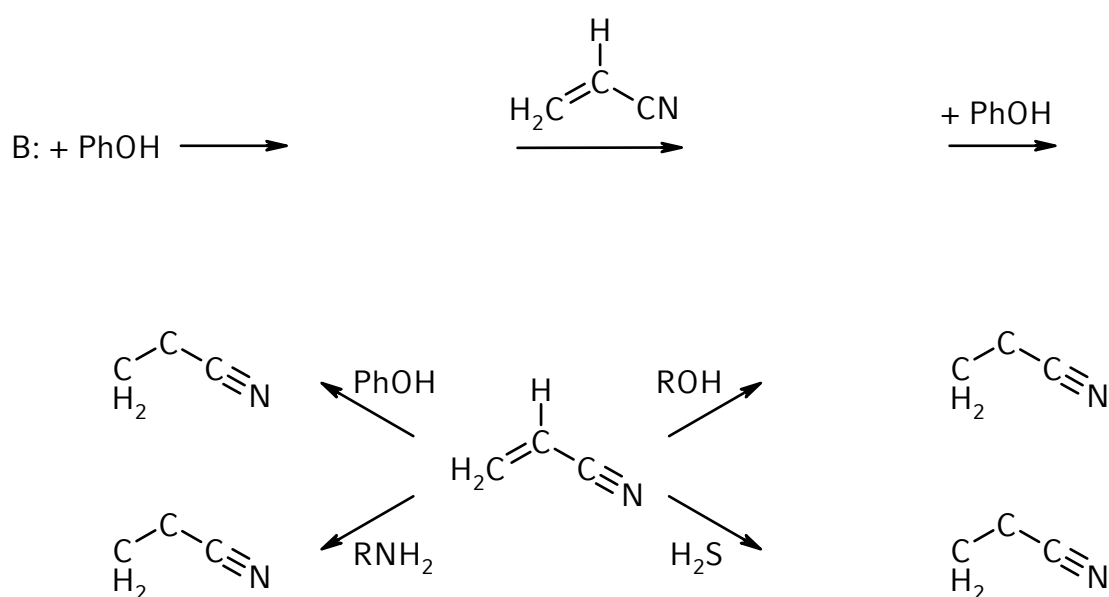
4.3 Nucleophile Additionen

haben große Bedeutung bei Akzeptor-substituierten Doppelbindungen



Beispiel: Cyanoethylierung

Mechanismus: Angriff eines Nucleophils unter Ausbildung eines CN-substituierten Carbanions.



Michael-Addition

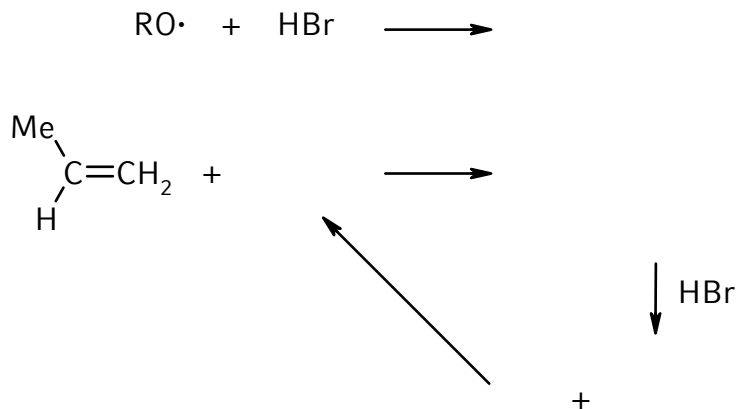
CC-Verknüpfungsmethode durch Addition eines Carbanions an eine elektronenarme Doppelbindung (detaillierte Behandlung im Kapitel Carbonylverbindungen)

4.4 Radikalische Additionen

Br_2 und Cl_2 können auch radikalisch an $\text{C}=\text{C}$ addiert werden.

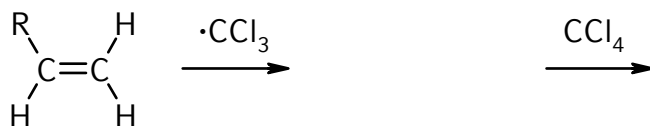
Radikalische Addition von HBr

erfolgt in anti-Markownikow-Richtung (Peroxid-Effekt)



Andere Halogenwasserstoffe lassen sich nicht radikalisch addieren.

Radikalische Addition auch **von CCl_4 oder CBr_4** in Gegenwart von Peroxiden oder beim Belichten.

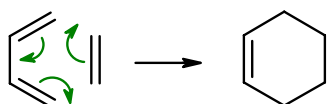


4.5 Cycloadditionen

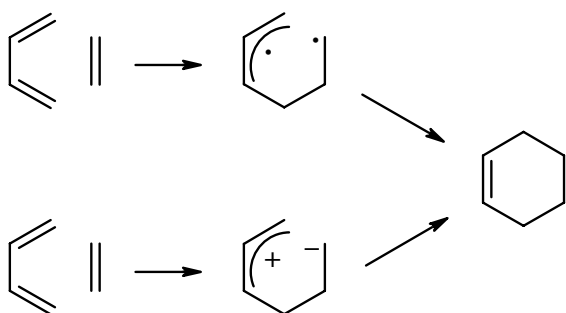
sind Ringschlüsse, bei denen die Zahl der σ -Bindungen erhöht wird, ohne dass andere σ -Bindungen gelöst werden.

Cycloadditionen sind nicht mit der Eliminierung kleiner Moleküle verbunden, d. h., das Cycloaddukt entspricht der Summe der Komponenten.

Cycloadditionen können konzertiert oder über eine Zwischenstufe ablaufen.



Energieprofil für
konzertierte Cycloaddition



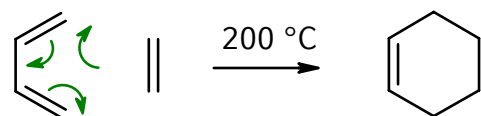
Zwischenstufe mit dipolarem
oder diradikalischem Charakter

Energieprofil für
stufenweise Cycloaddition

Klassifizierung entweder nach Ringgröße oder nach der Zahl der beteiligten π -Elektronen. Die folgende Einteilung erfolgt nach der Ringgröße.

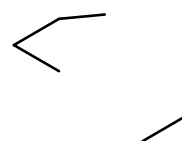
4.5.1 [4+2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen)

Die Diels-Alder-Reaktion, bei der ein Dien mit einem Dienophil (Alken oder Alkin) unter Bildung eines sechsgliedrigen Rings reagiert, ist der wichtigste Vertreter der Gruppe der Cycloadditionsreaktionen. Häufig werden die beiden neuen σ -Bindungen gleichzeitig geknüpft: Man spricht von einem konzertierten Reaktionsverlauf.



Dien Dienophil

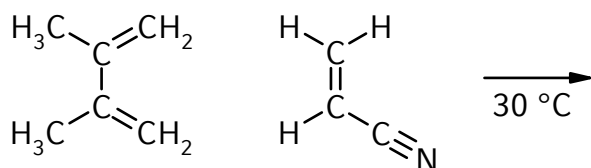
Cyclohexen



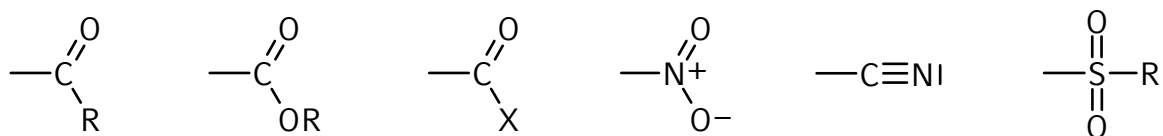
Auch Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, wenn die C_{sp^2} -Zentren in Dien oder Dienophil durch Heteroatome (meist O, S, NR) ersetzt sind.

Charakteristika von Diels-Alder-Reaktionen

- Erleichterung durch Elektronenakzeptoren im Dienophil und durch Elektronendonoren im Dien.

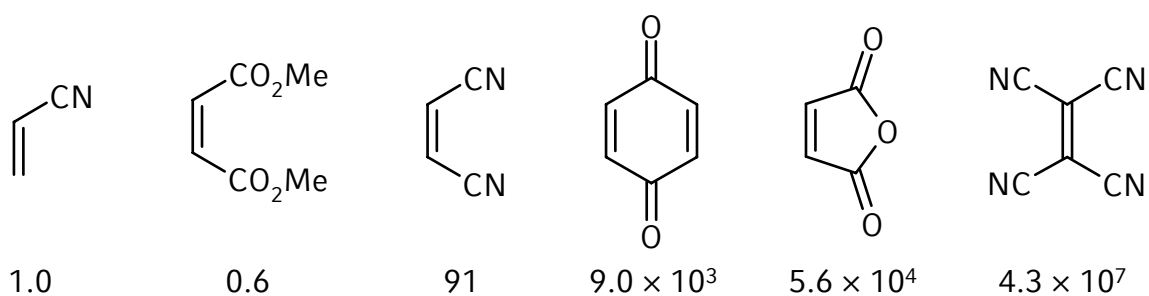


Als Elektronenakzeptoren haben Sie beispielsweise die Gruppen

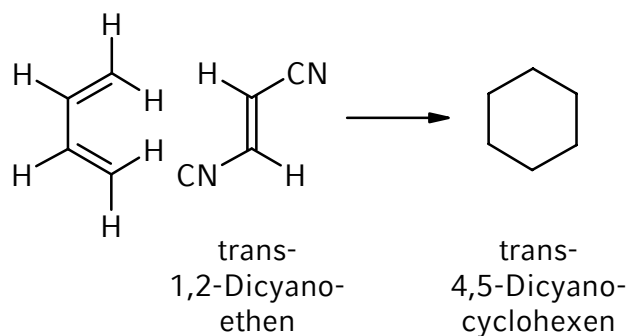
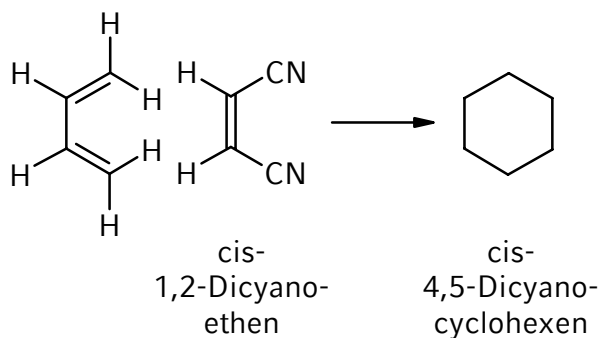


kennengelernt.

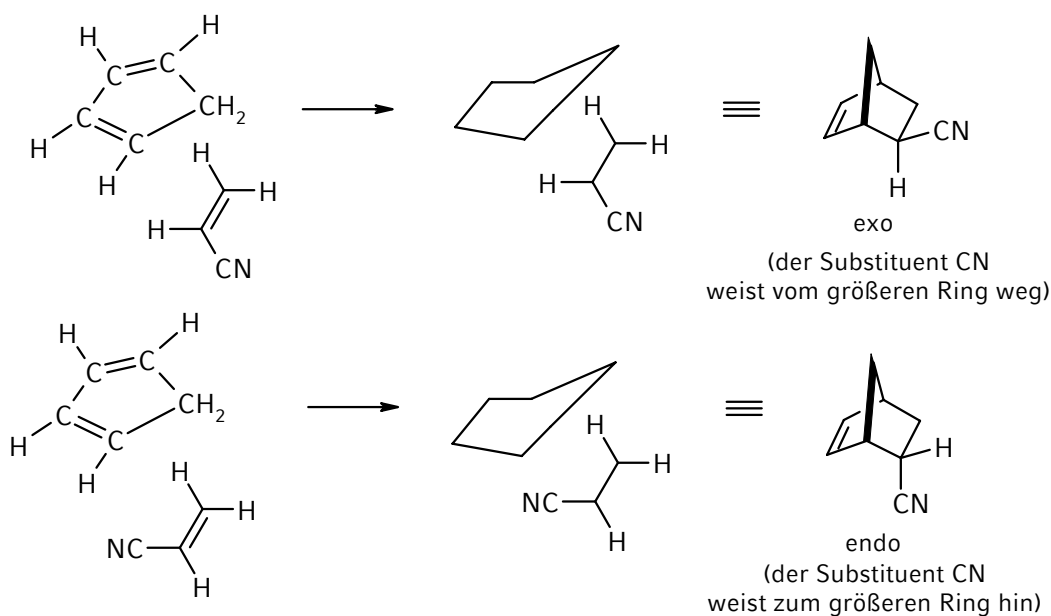
Relative Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber  :



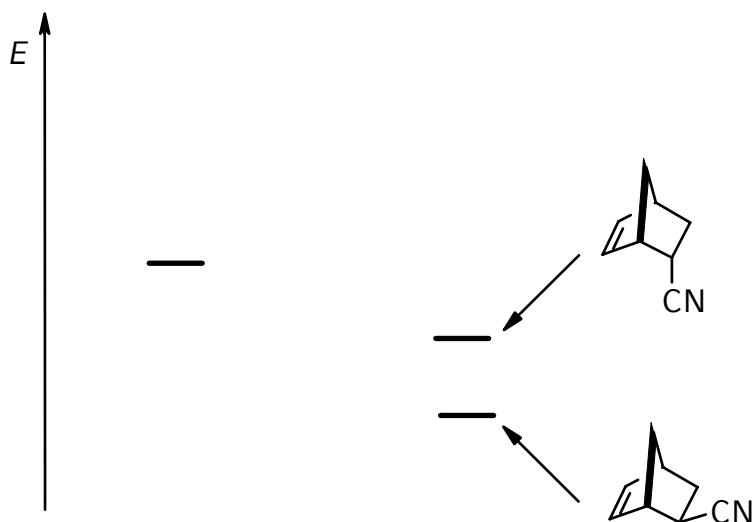
- *cis-Stereospezifität*: Die Konfiguration der Reaktanten bleibt im Cycloaddukt erhalten.



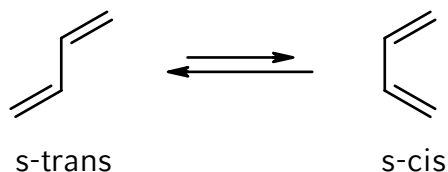
- *endo-Regel*



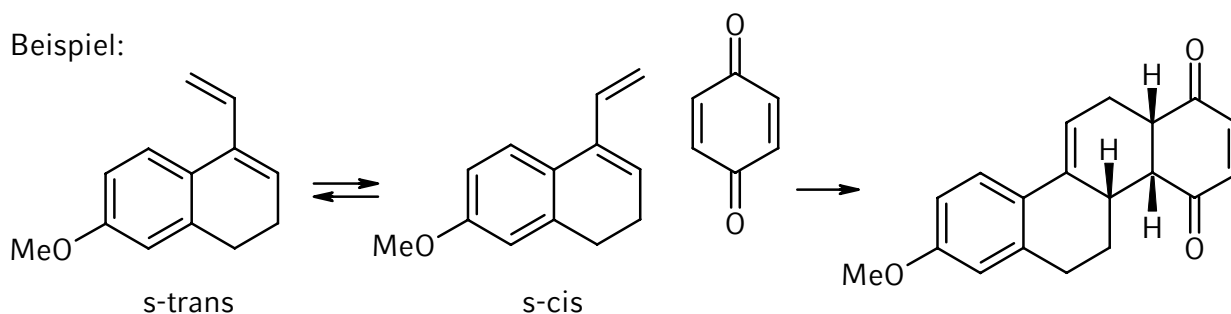
Die Bildung des thermodynamisch weniger günstigen endo-Produkts erfolgt im Allgemeinen rascher (Alder-Regel).



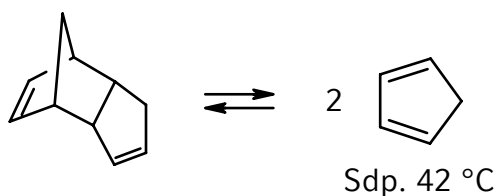
- Diene müssen in der Lage sein, eine s-cis-Konfiguration einzunehmen, um eine Diels-Alder-Reaktion einzugehen.



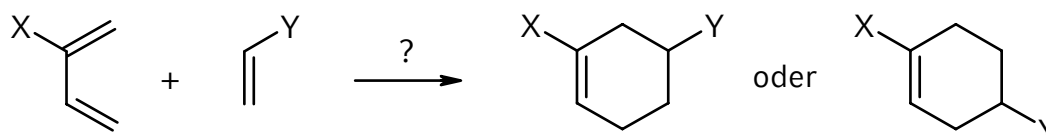
Beispiel:



- Bei hohen Temperaturen sind Diels-Alder-Reaktionen reversibel (Retro-Diels-Alder-Reaktion)

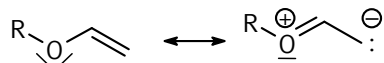


- Die Orientierungselektivität von Diels-Alder-Reaktionen lässt sich durch die Störungs-MO-Theorie voraussagen (Koeffizienten in den Grenzorbitalen HOMO und LUMO).

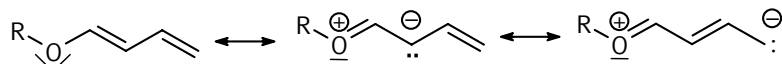


In den meisten Fällen kann man sie aus Partialladungen ableiten, die sich aus den Resonanzstrukturen ergeben.

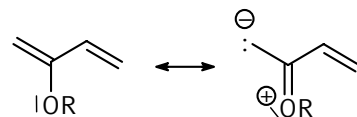
Donor-substituiertes Dienophil



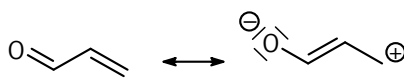
1-Donor-substituiertes Dien



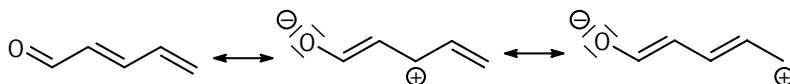
2-Donor-substituiertes Dien



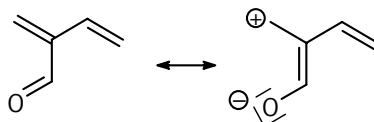
Akzeptor-substituiertes
Dienophil



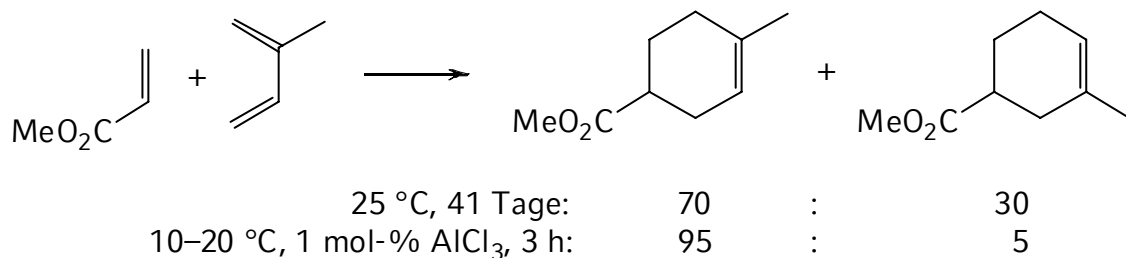
1-Akzeptor-substituiertes Dien



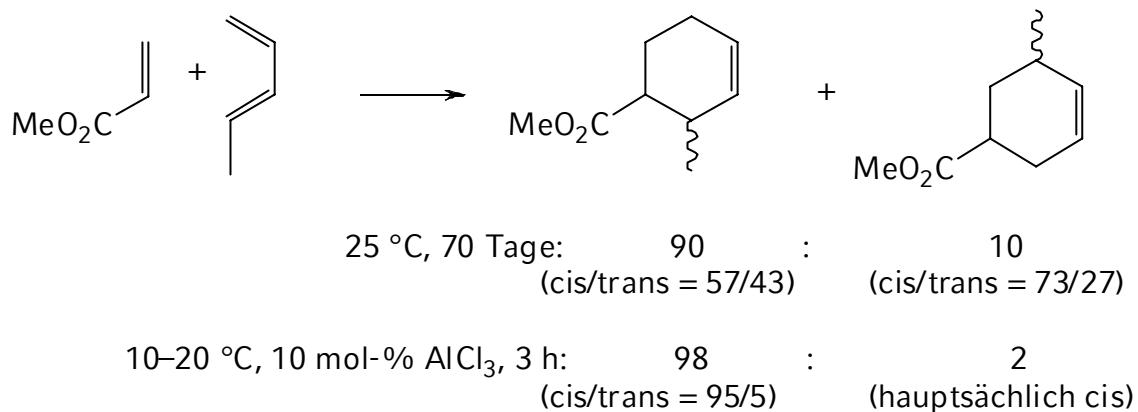
2-Akzeptor-substituiertes Dien



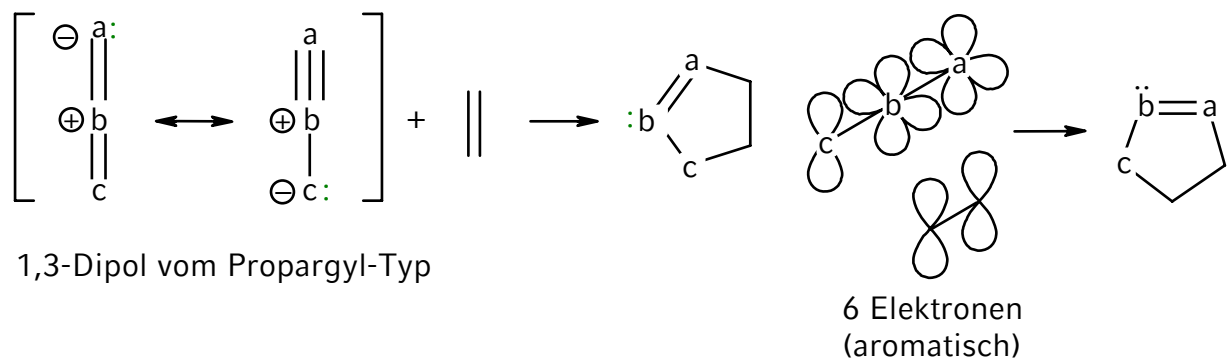
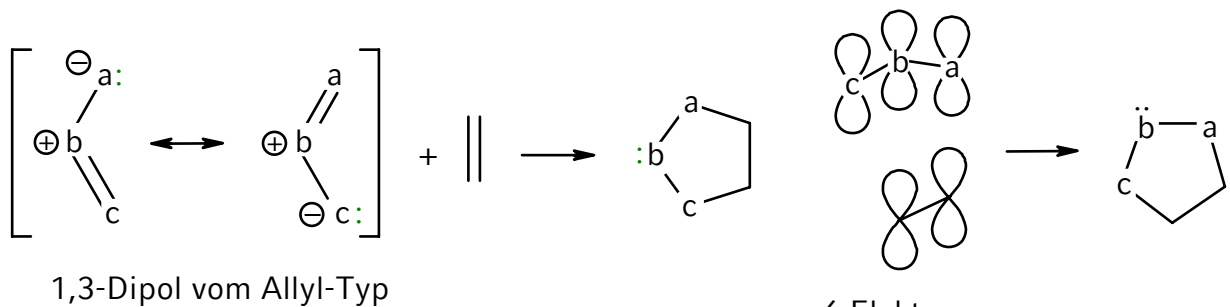
Orientierungselektivität mit einem 2-substituierten Dien



Orientierungselektivität mit einem 1-substituierten Dien

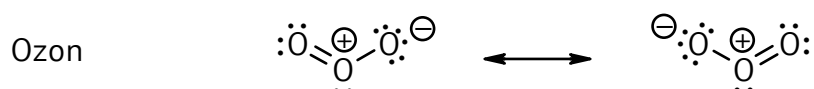
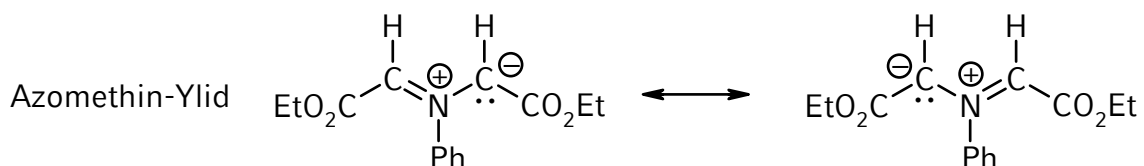
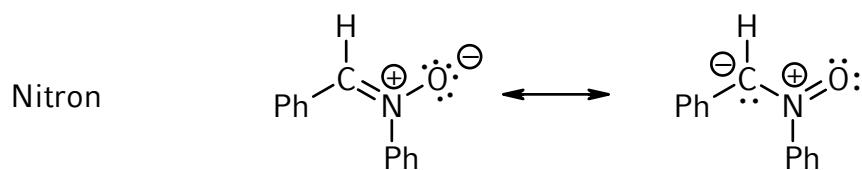


4.5.2 [3+2]-Cycloadditionen (1,3-dipolare Cycloadditionen, Huisgen-Reaktionen)

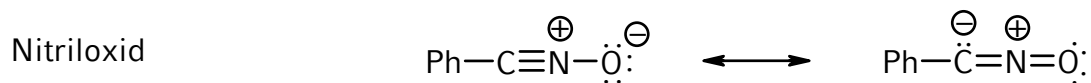
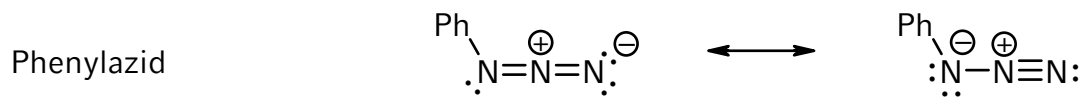
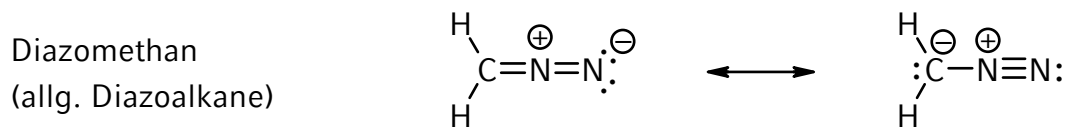


Beide Typen besitzen ein π -System vom Allylanion-Typ (4 Elektronen über 3 Zentren delokalisiert), sodass ein aromatischer Übergangszustand resultiert.

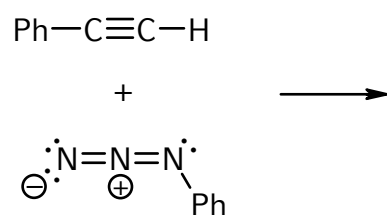
Beispiele für 1,3-Dipole vom Allyltyp



Beispiele für 1,3-Dipole vom Propargyltyp



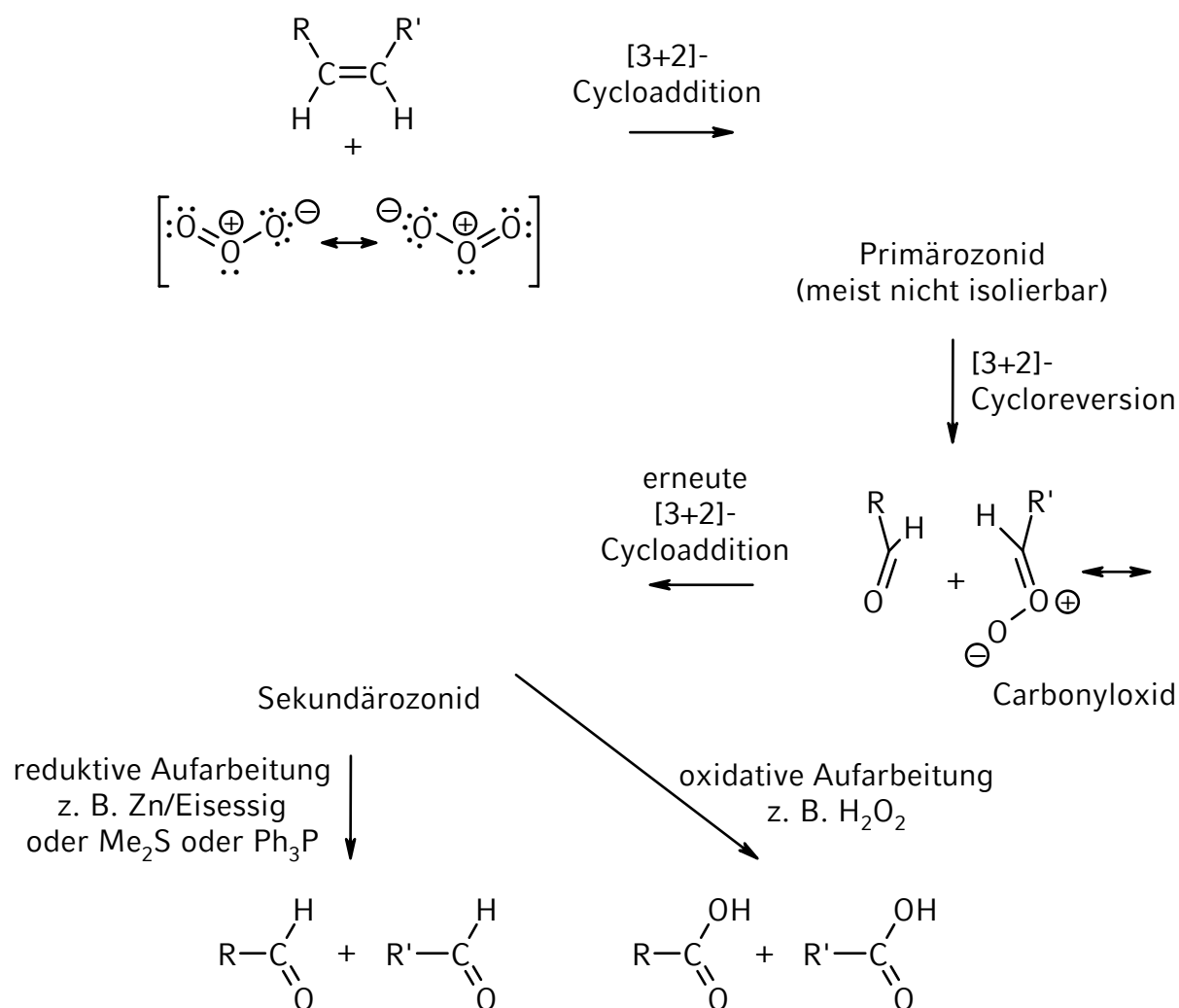
Beispiele:



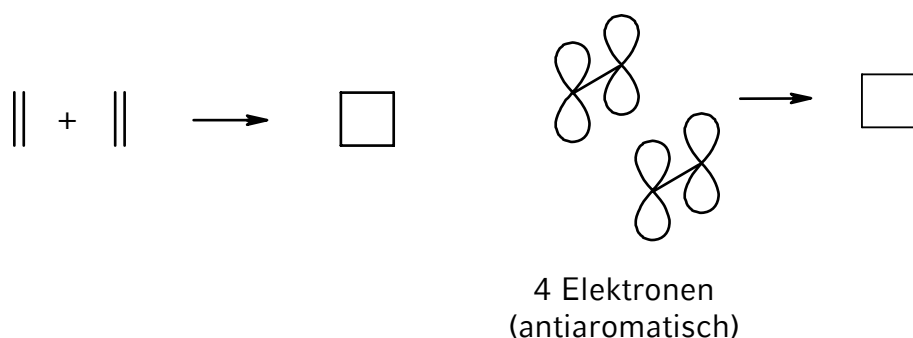
Toluol, 110 °C: 2 Regioisomere im Verhältnis ca. 1:1

Cu⁺-Katalyse, 25 °C: Selektive Bildung eines Regioisomers unter milden Bedingungen (Click-Reaktion)

Ozonolyse

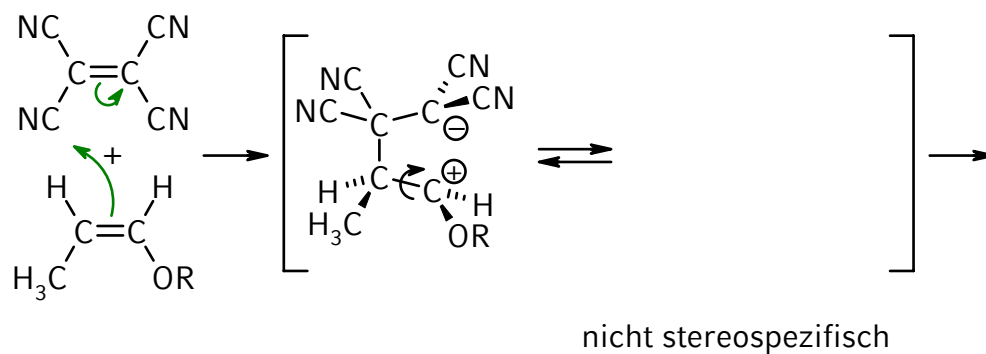


4.5.3 [2+2]-Cycloadditionen

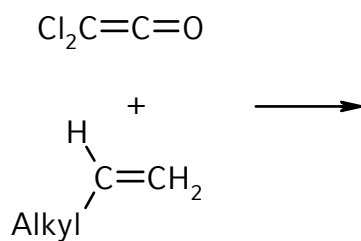


Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln (Orbitalsymmetrie-Regeln; detaillierte Besprechung in höheren Semestern) ist die Cyclobutan-Bildung durch konzertierte [2+2]-Cycloaddition zweier Alkene im elektronischen Grundzustand nicht möglich, da der Vier-Elektronen-Übergangszustand antiaromatischen Charakter hat.

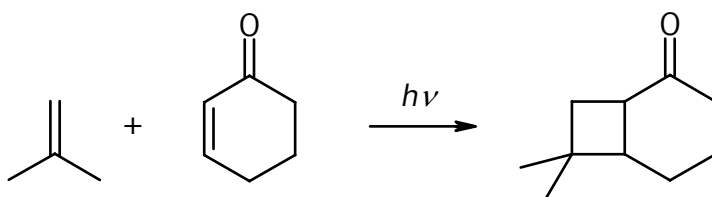
Thermische [2+2]-Cycloadditionen verlaufen daher über Diradikale oder 1,4-Dipole.



Nur wenn spezielle π -Systeme vorliegen, wie bei Ketenen, kommt es zu konzertierten [2+2]-Cycloadditionen. Die beiden π -Systeme nähern sich einander orthogonal an.

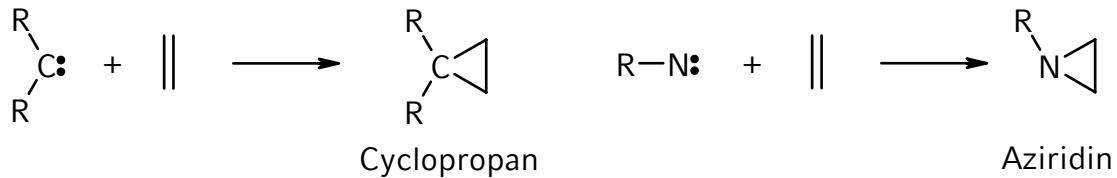


Photochemische [2+2]-Cycloadditionen sind als konzertierte Prozesse möglich.



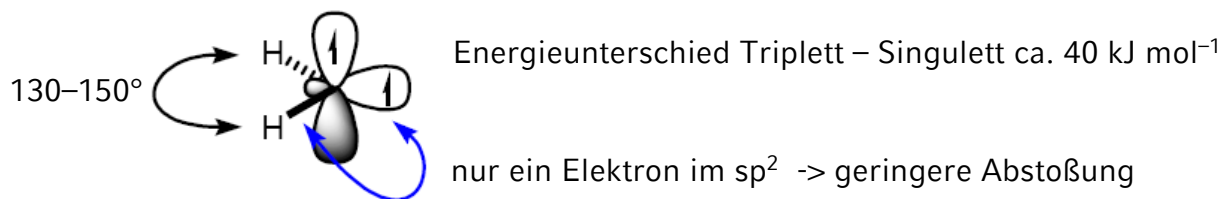
4.5.4 [2+1]-Cycloadditionen (Cheletrope Reaktionen)

Additionen von Carbenen ($R_2C:$) und Nitrenen ($R-N$)



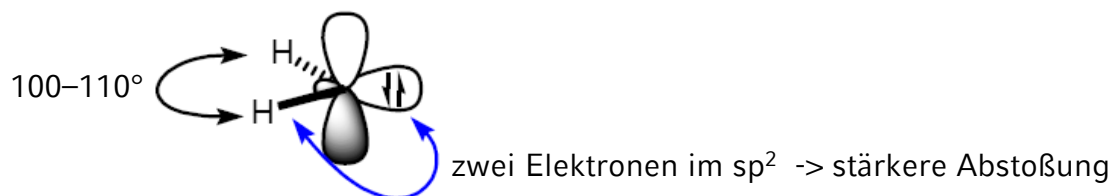
Triplett-Carbene

- Bindungswinkel $130-150^\circ$
- Mit ESR detektierbar
- Bsp.: CH_2 , $CHPh$, CHR
- Grund der Stabilität: Elektronenabstoßung im sp^2 -Orbital ist höher als der Energiegewinn der Absenkung von p nach sp^2 .



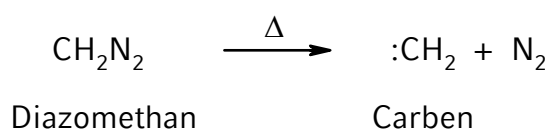
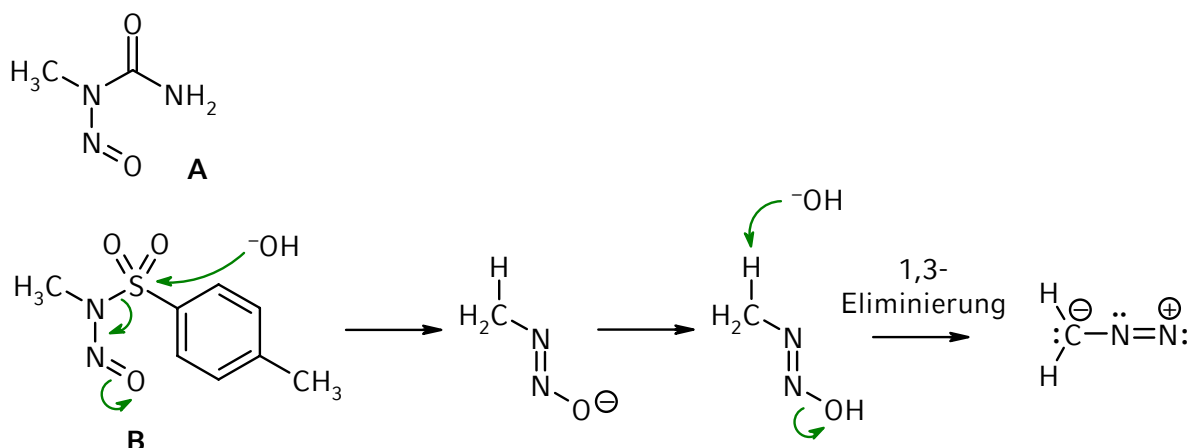
Singulett-Carbene

- Bindungswinkel $100-110^\circ$
- Bsp.: CCl_2 , $CHCl$, $C(OCH_3)_2$ (Substituent mit freiem Elektronenpaar)

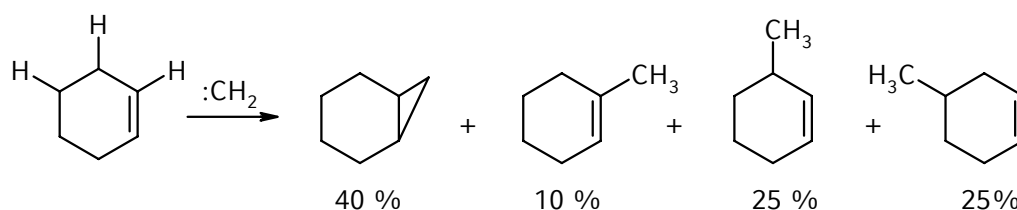


Diazomethan

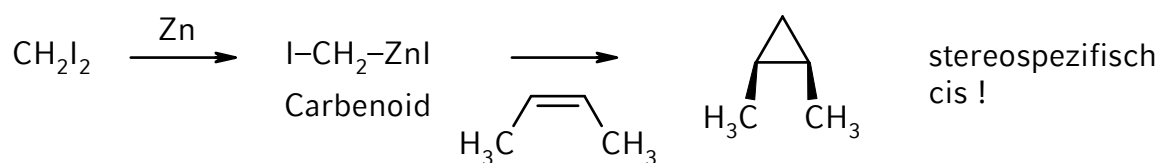
- 1,3-Dipol
- Toxisches, explosives Gas
- Verwendung als Ether-Lösung
- Herstellung von Diazomethan aus *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff (**A**) (sollte vermieden werden) oder *N*-Methyl-*N*-nitrosotoluolsulfonamid (**B**, Diazald)

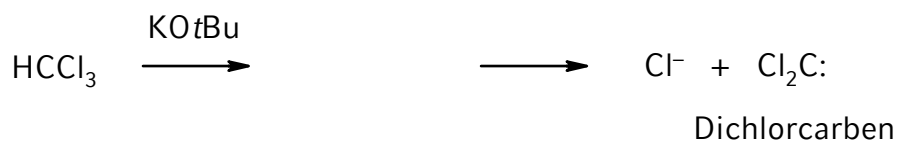


Freies Carben liefert nicht nur Cycloaddukt, sondern einen erheblichen Anteil an Insertionsprodukten.



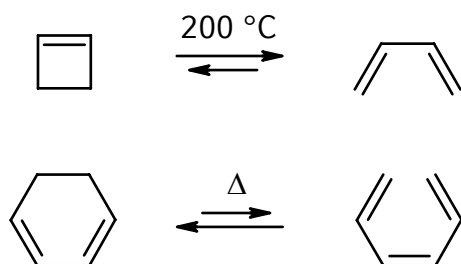
Dagegen lassen sich durch **Verwendung von Carbenoiden** (α -Halogen-organometallverbindungen) Insertionen vermeiden: **Simmons-Smith-Reagens**





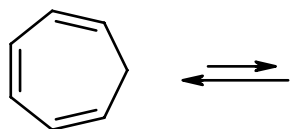
4.6 Elektrocyclische Reaktionen

Bildung oder Öffnung eines Rings durch cyclische Elektronenverschiebung, wobei die Zahl der π -Bindungen um 1 erhöht, die Zahl der σ -Bindungen um 1 erniedrigt wird (bei elektrocyclischen Ringöffnungen) oder umgekehrt (bei elektrocyclischen Ringschlüssen).

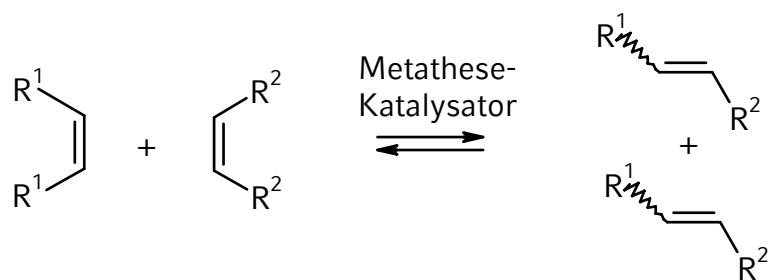


Die Stereochemie dieser Reaktionen führte zur Entwicklung der Woodward-Hoffmann-Regeln.

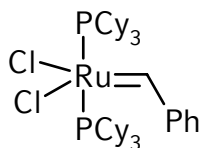
Beispiel:



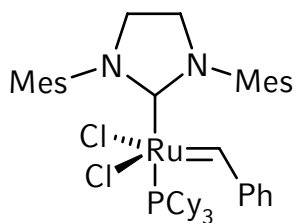
4.7 Metathese von Olefinen



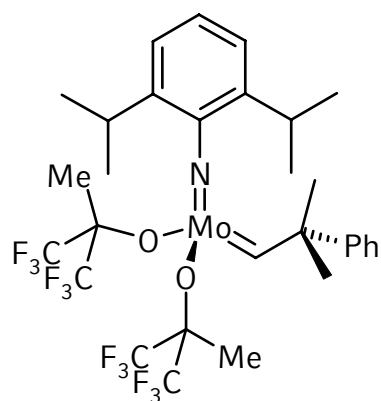
Wichtige Katalysatoren



Grubbs I



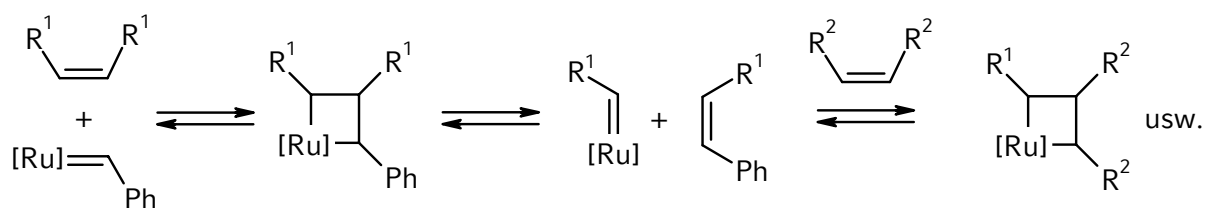
Grubbs II



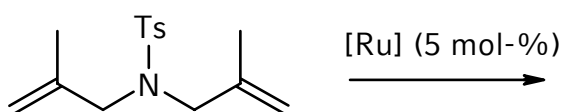
Schrock

(Nobel-Preis für Chemie 2005 an Grubbs, Schrock und Chauvin)

Mechanismus über [2+2]-Cycloadditionen und [2+2]-Cycloreversionen von Metallacarbenen.

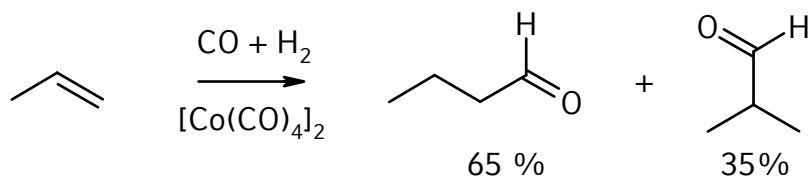


Anwendung z. B. Ring-Closure-Metathesis (RCM)



80 %

4.8 Hydroformylierungen (Oxo-Synthese)



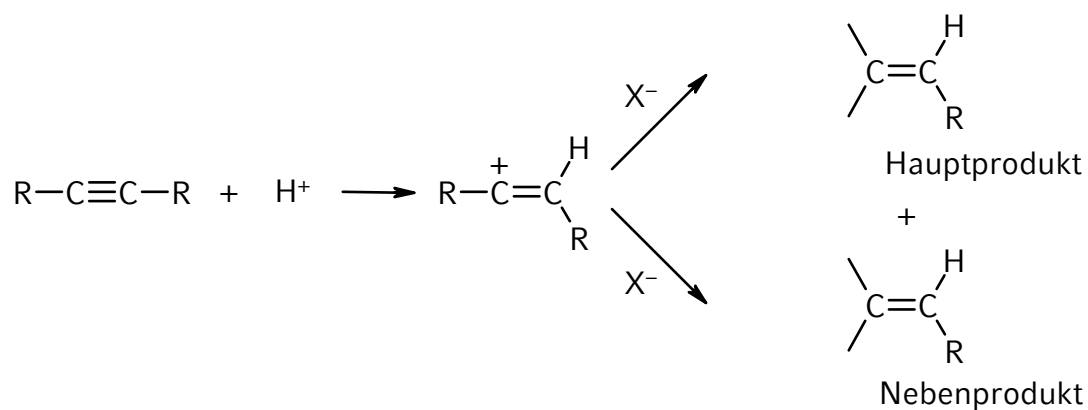
Durch Optimierung der Katalysatoren kann die Regioselektivität gesteuert werden.

4.9 Wasserstoff-Additionen (Hydrierungen)

an CC-Doppel- und Dreifachbindungen: s. Kap. Reduktionen.

4.10 Additionsreaktionen an Alkine

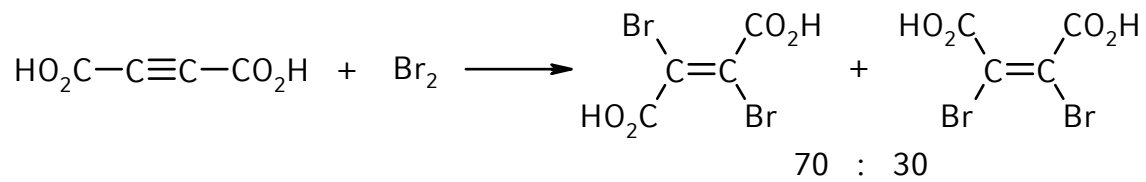
Alkine und entsprechend substituierte Alkene haben ähnliche Reaktivität gegenüber H^+ und R^+ (nicht verbrückende Elektrophile)



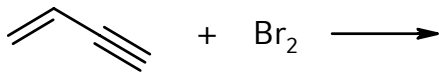
Alkine reagieren deutlich langsamer als Alkene mit verbrückenden Elektrophilen.

		Bromierung in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	H^+ -katalysierte Hydratisierung
	k_{rel}	1	1
	k_{rel}	2×10^5	3.6

Keine hohe anti-Selektivität bei Br₂-Additionen.



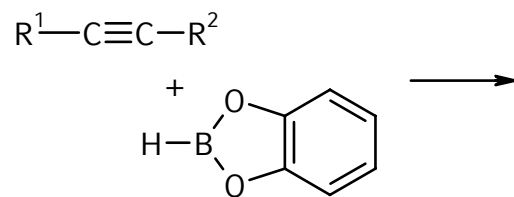
Möglichkeit der selektiven Addition von Br₂



Durch **Hg²⁺-katalysierte Anlagerungen von Wasser** an terminale Alkine erhält man Methylketone (Markownikow-Selektivität).



Hydroborierung von Alkinen



Boronsäureester
(Ausgangsmaterial für Suzuki-Kupplungen)

Nucleophile Additionen gelangen an Alkine leichter als an Alkene (Warum ?)

