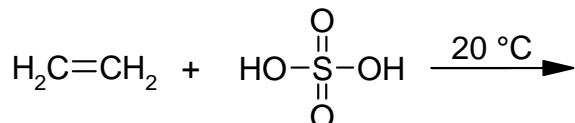


## Vorlesung 19

**Elektrophile Additionen von HX an die CC-Doppelbindung** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 504-514, 4. Aufl., S. 566-577; Hart, S. 96-105; Budrus, S. 149-155)

Die Elektronenwolke der  $\pi$ -Bindung verleiht der CC-Doppelbindung nucleophilen Charakter. Sie kann beispielsweise von  $\text{H}^+$  angegriffen werden.



**Versuch:** Addition von Schwefelsäure an Ethylen.

**Übung A19-1.** Erklären Sie, warum bei diesem Versuch Ethylschwefelsäure entsteht, obwohl Sie in Vorlesung 17 gesehen haben, dass Ethylschwefelsäure in Ethylen und Schwefelsäure zerfällt.

Bei der Addition von HX an unsymmetrisch substituierte Doppelbindungen tritt das Problem der *Regioselektivität* auf. Je nachdem, an welche Position H und X angelagert werden, entstehen Konstitutions-Isomere. Nach der Regel von Markovnikov geht der Wasserstoff an diejenige Position, die bereits mehr Wasserstoffatome trägt.



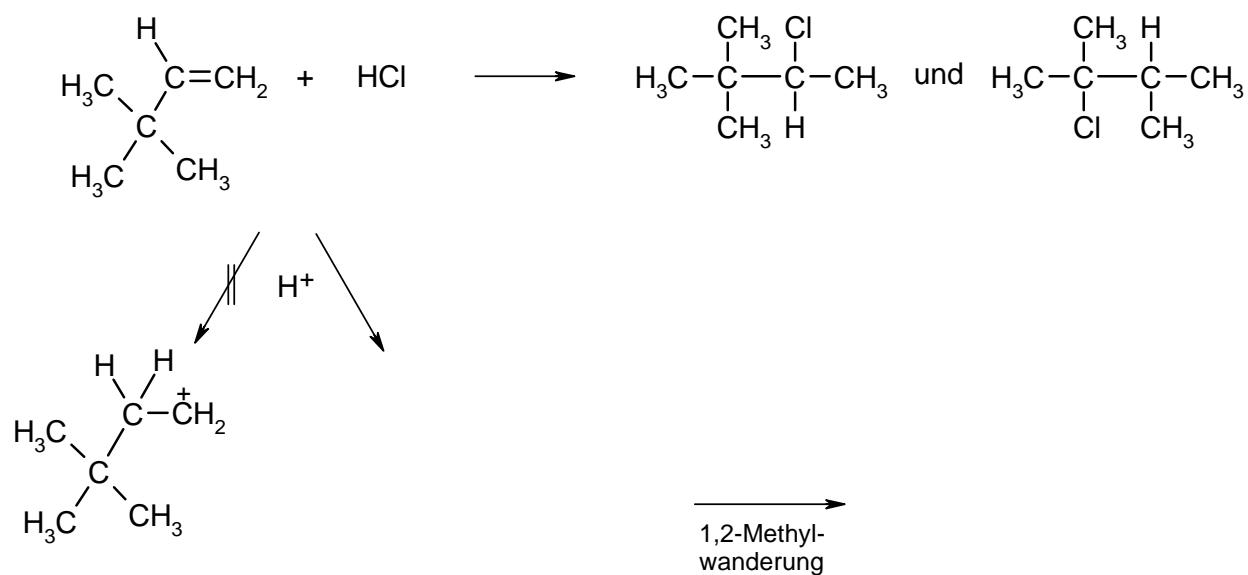
Begründung der Regel von Markovnikov durch die relative Stabilität der intermediären Carbenium-Ionen.

**Regioselektivität:** Bevorzugte Bildung eines Konstitutionsisomeren bei einer Reaktion, die zu zwei oder mehr Konstitutionsisomeren führen kann.

**Übung A19-2.** Formulieren Sie den Mechanismus der ionischen Addition von HBr an 2-Methyl-1-butene! Begründen Sie die Regioselektivität der Reaktion anhand schematischer Energieprofile!

## Umlagerungen:

Carbenium-Ionen gehen rasch 1,2-Alkyl-Verschiebungen sowie 1,2-Wasserstoff-Verschiebungen ein, vor allem, wenn dabei ein besser stabilisiertes Carbenium-Ion entsteht. Solche **Carbokationen-Umlagerungen** (Wagner-Meerwein-Umlagerungen) treten nicht nur bei elektrophilen Additionen an CC-Doppelbindungen auf, sondern bei allen Reaktionen, die über Carbokationen verlaufen (z.B. auch bei S<sub>N</sub>1 und E1-Reaktionen, vgl. *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 336-338, 4. Aufl., S386 unten – 390 Mitte)



H<sup>+</sup>-katalysierte Additionen von HCl, HBr, HI und H<sub>2</sub>O verlaufen analog.

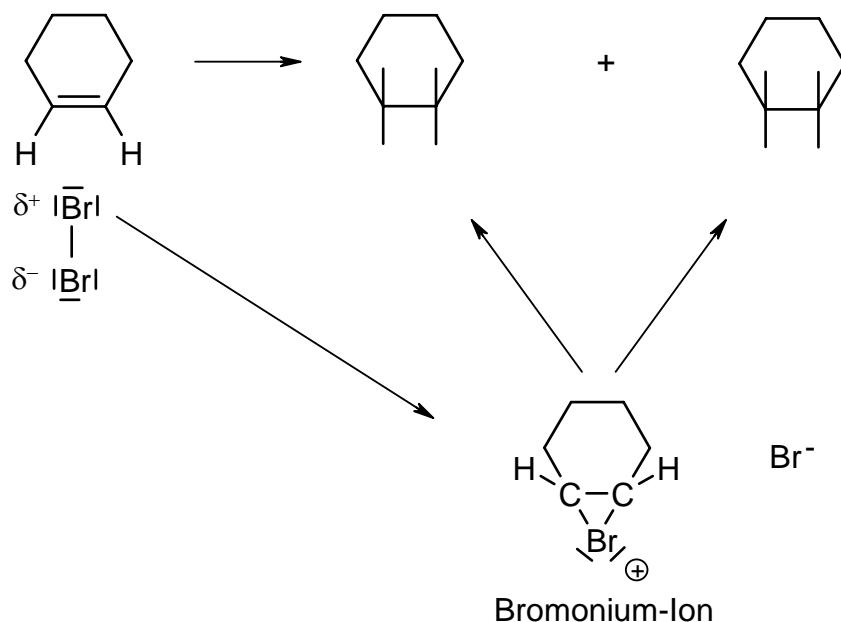
**Übung B19-1.** Erklären Sie die Entstehung von 2-Chlor-3-methylbutan und 2-Chlor-2-methylbutan bei der Addition von HCl an 3-Methyl-1-butene!

Die **Reversibilität der Protonierung** von CC-Doppelbindungen ist für die Säure-katalysierte Isomerisierung von Alkenen verantwortlich (vgl. *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 509, 4. Aufl., S. 572)

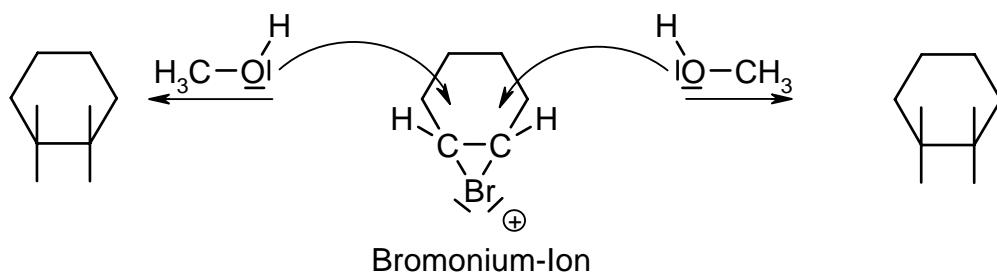


## Additionen von Chlor und Brom

Wenn sich ein  $\text{Cl}_2$ - oder  $\text{Br}_2$ -Molekül dem  $\pi$ -System nähert, kommt es zur Polarisierung des Halogen-Moleküls. Die Halogen-Halogen-Bindung wird dann heterolytisch gelöst, und es kommt zur Ausbildung eines Bromonium-Ions. Der Angriff eines Halogenid-Ions erfolgt von der Rückseite ( $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion!), so dass die Halogen-Addition als stereospezifische *anti*-Addition erfolgt (die beiden Halogene lagern sich von *beiden* Seiten an die Doppelbindung an).

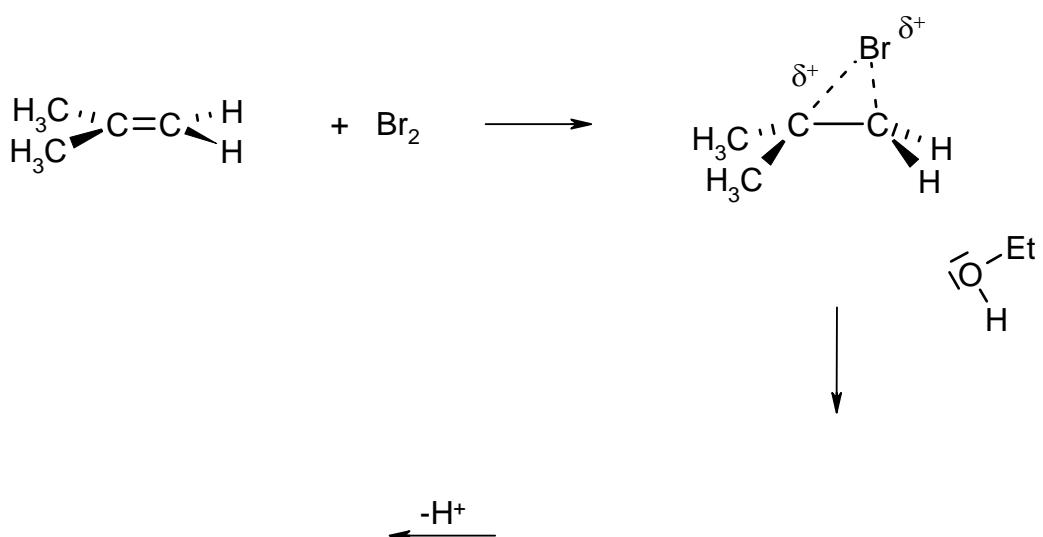


Führt man die Reaktion in nucleophilen Lösungsmitteln (z. B. Alkoholen) durch, kann das intermediäre Bromonium-Ion auch von dem Lösungsmittel angegriffen werden.



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.

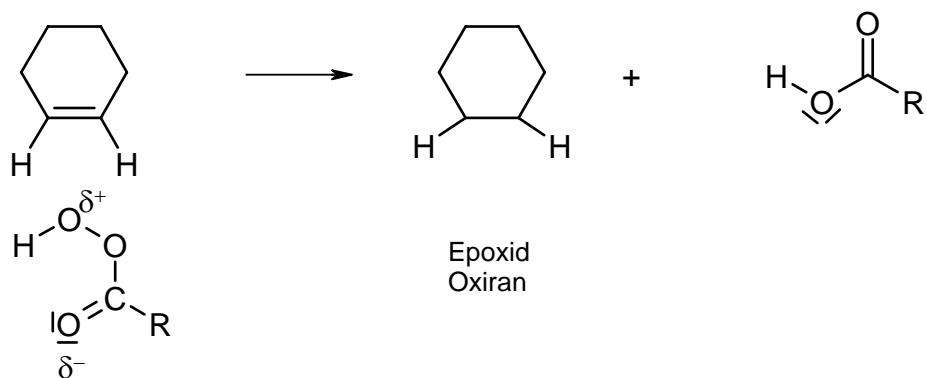
Unsymmetrische Halonium-Ionen werden vom Nucleophil am höher substituierten Kohlenstoff angegriffen, was durch die ungleiche Bindungsstärke in den Halonium-Ionen erklärt werden kann.

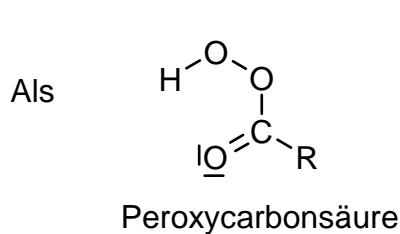


Analoge Reaktion mit  $\text{I}-\text{Cl}$ ,  $\text{I}-\text{N}_3$ ,  $\text{HO}-\text{Br}$  !

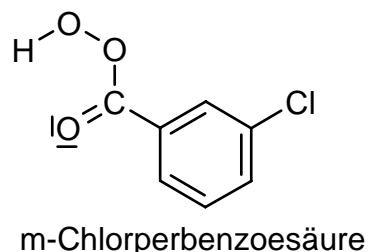
**Übung B19-2.** Welche Reaktionsprodukte erwarten Sie bei der Umsetzung von Cyclopenten bzw. 2-Methylpropen mit  $\text{I}-\text{Cl}$  ?

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



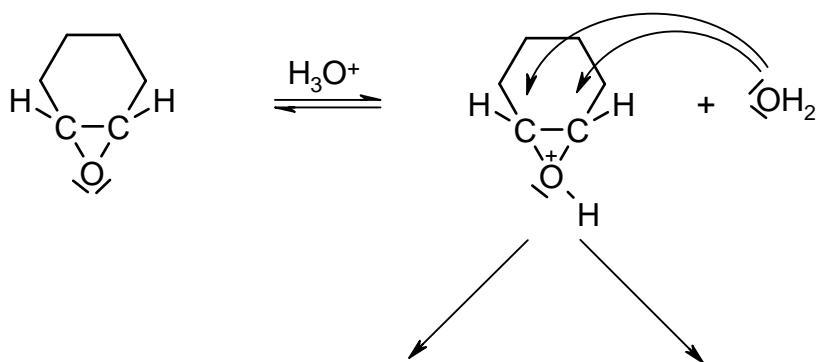


verwendet man häufig



Unter anderem für die Entwicklung einer katalytischen enantioselektiven Epoxidierungs-methode wurde Sharpless 2001 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Unter Säurekatalyse lassen sich Epoxide spalten

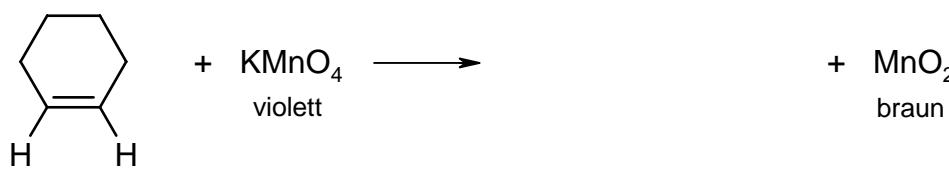


Durch Kombination dieser beiden Reaktionen (Epoxidation und Säure-katalysierte Wasser-Addition) wird an jedes der beiden C-Atome der Doppelbindung eine OH-Gruppe angelagert, wobei 1,2-Diole entstehen. Man spricht von anti-Dihydroxylierungen.

Cancerogene Wirkung von Benzopyrenen: Epoxidierung in der Leber führt zu Aren-oxiden, welche mit der DNA reagieren und diese dadurch verändern.

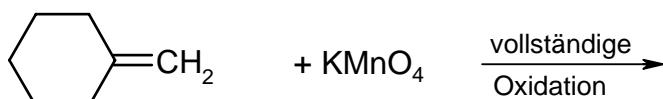
### **syn-Dihydroxylierung**

Die Baeyer-Probe (**Versuch:** Nachweis von Doppelbindungen durch Reaktion mit  $\text{KMnO}_4$ ) verläuft ebenfalls über die Bildung von 1,2-Diolen, die unter bestimmten Bedingungen isolierbar sind. Weiteroxidation der 1,2-Diole führt zu  $\text{CO}_2$  (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.

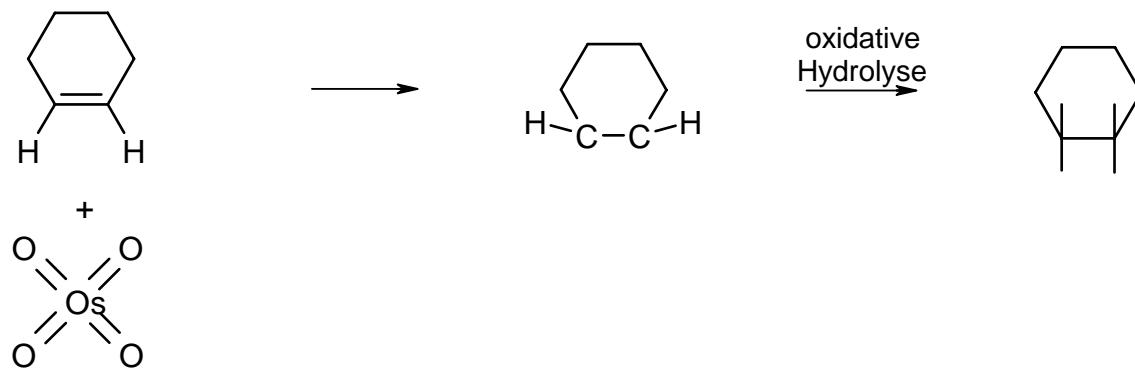


↓  
häufig rasche  
Folgereaktion mit KMnO<sub>4</sub>

Adipinsäure



Der Mechanismus der *syn*-Dihydroxylierung mit KMnO<sub>4</sub> ist dem der Oxidation mit Osmiumtetroxid (flüchtig und sehr giftig!) verwandt.



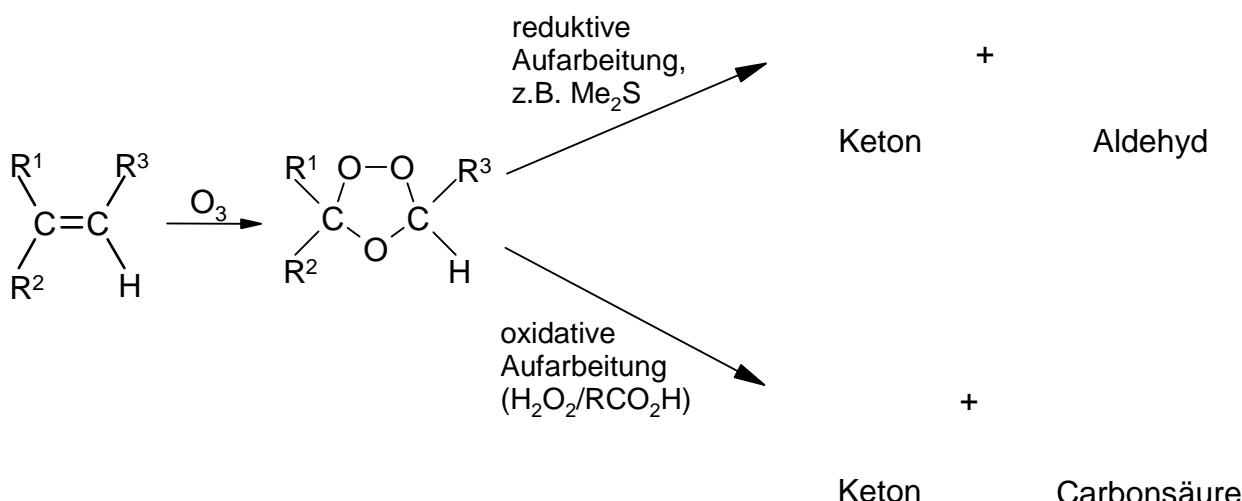
In der Praxis wird diese Reaktion, die selektiv zum *syn*-Dihydroxylierungsprodukt führt, mit katalytischen Mengen an OsO<sub>4</sub> und stöchiometrischen Mengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt. Der cyclische Ester wird oxidativ hydrolysiert, so dass OsO<sub>4</sub> zurückgebildet wird.

**Übung B19-3.** Beim Behandeln von 3,7-Dimethyloct-1-en mit KMnO<sub>4</sub> im Sauren kommt es zur Spaltung der Doppelbindung. Formulieren Sie die dabei entstehenden Reaktionsprodukte!

**Übung B19-4.** Formulieren Sie alle Stereoisomeren des 1-Methylcyclohexan-1,2-diols! Schlagen Sie deren Synthese aus einem geeigneten Alken vor!

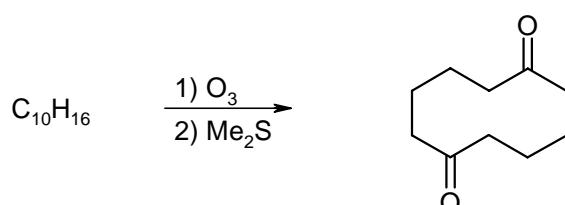
Die **Ozonolyse** führt zur selektiven Spaltung der CC-Doppelbindung (Vollhardt, 3. Aufl. S. 527, 4. Aufl., S. 594), wobei ein Ozonid entsteht (der im Vollhardt, 3. Aufl., S. 528, 4. Aufl., S. 595 beschriebene Mechanismus ist Stoff der Vorlesung des 3. oder eines höheren Semesters)

Je nach Aufarbeitungsbedingungen erhält man Ketone und Aldehyde oder Carbonsäuren.

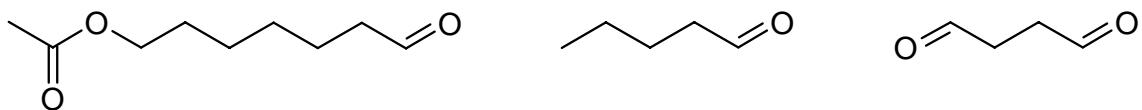


Dieses Verfahren wurde bis vor kurzem zur Bestimmung der Lage von Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen eingesetzt. Heute wird die Konstitution i. A. durch spektroskopische Methoden bestimmt.

**Übung A19-3.** Welche Struktur hat die Ausgangsverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ?

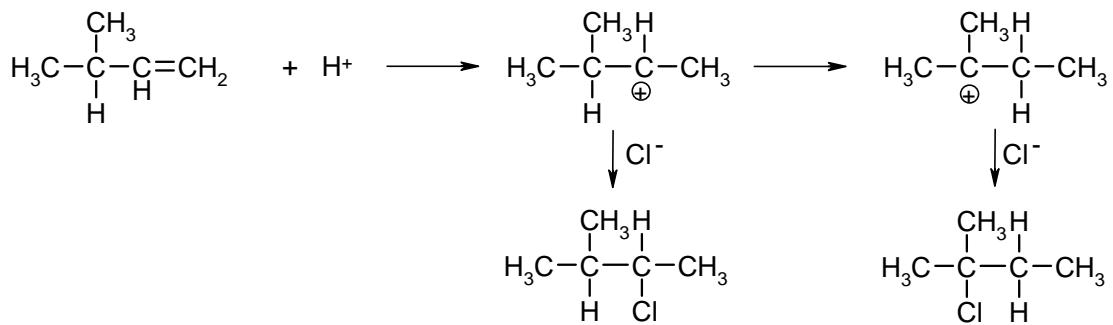


**Übung B19-5.** Bei der Ozonolyse des Sexualpheromons des Baumwollkapselwurms wurden nach reduktiver Aufarbeitung folgende Moleküle im Verhältnis 1:1:1 identifiziert.

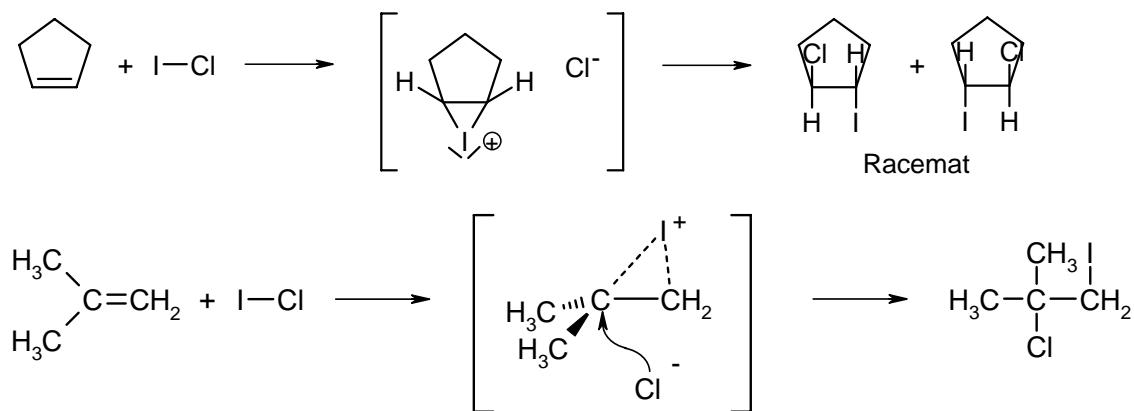


Schlagen Sie eine Struktur für das Pheromon dieses Wurms vor!

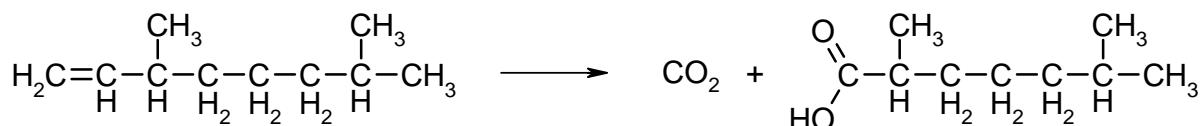
## Lösung zu Übung B19-1:



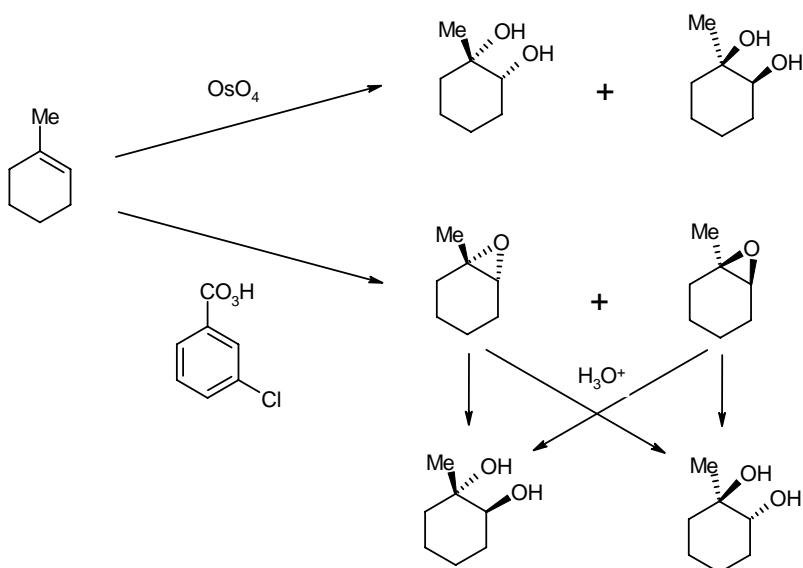
## Lösung zu Übung B19-2:



## Lösung zu Übung B19-3:



## Lösung zu Übung B19-4:



## Lösung zu Übung B19-5:

