

Vorlesung OC-II für Nebenfächler

Kapitel 1: Alkene ihre Eigenschaften und Reaktionen

1.1. Einführung

Folie S.6: Orbitalschema, typische Energiewerte

Alkene sind direkt aus Erdölfractionen durch Cracken usw. zugänglich. Ethen, Propen, Buten, Butadien usw. sind wichtige Grundchemikalien. Die Reaktivität der Doppelbindung erlaubt durch einfache Additionsreaktionen vielfache Produkte. Z.B. Chlorethen, Ethylenoxid, 1,2-Dihydroxyethan, Polyethylen.

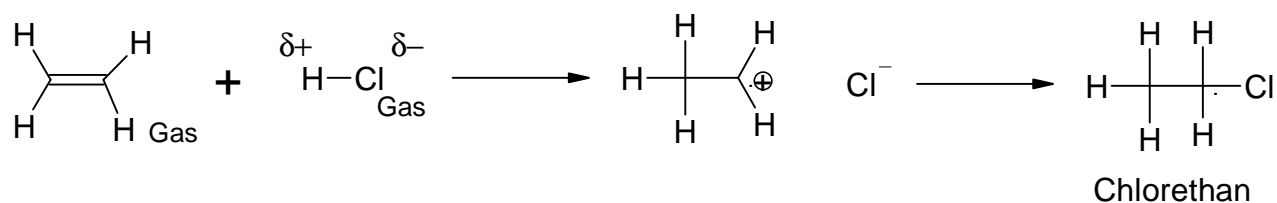
Die Reaktivität ergibt sich aus der relativ geringen π -Bindung.

Folie S. 7: Energiebilanzen bei der Addition an Alkene; Tabelle für Dissoziationsenergien.

Fast alle denkbaren Additionsreaktionen sind **energetisch exotherm** (exogen) aber viele Reaktionen verlaufen nur mithilfe von Katalysatoren ab. Wir können später verstehen, dass eine Addition von Ammoniak an Ethen nicht möglich ist und diese Reaktion nur über Umwege verlaufen kann.

Allgemein muss es für eine erfolgreiche Reaktion einen energetisch akzeptablen Reaktionsweg (Reaktionsmechanismus!) geben. Für die Addition an die C=C-Doppelbindung benötigt man **elektrophile** Reagentien. Solche sind Teilchen mit einer Elektronenlücke, z.B. H^+ oder Teilchen die sich leicht polarisieren lassen, z.B. Br_2 . Diese Aussagen werden sich in folgenden verallgemeinern lassen.

Beispiele:



1.2. Addition von Brom an Alkene

Die am leichtesten verlaufende Reaktion ist die Addition von Brom an Alken.

Die Reaktion gilt daher als eine Nachweisreaktion zur Probe auf Alkene. Diese Reaktion werden wir eingehend studieren und versuchen, aus den Überlegungen einen gültigen Reaktionsmechanismus ableiten.

Br₂ addiert sich an Ethen in der Gasphase oder in einem Lösungsmittel, z.B. Chloroform. Die Analyse des Produktes zeigt, dass es sich um 1,2-Dibromethan handelt.



Ein weiterer Versuch: Einleiten von Ethen in Bromwasser, die Entfärbung gelingt ebenfalls.

Die Analyse bringt zutage, dass außer dem DME ein weiterer Stoff entstanden ist:

CH₂Br-CH₂OH: also muss hier das Wasser mitgespielt haben.

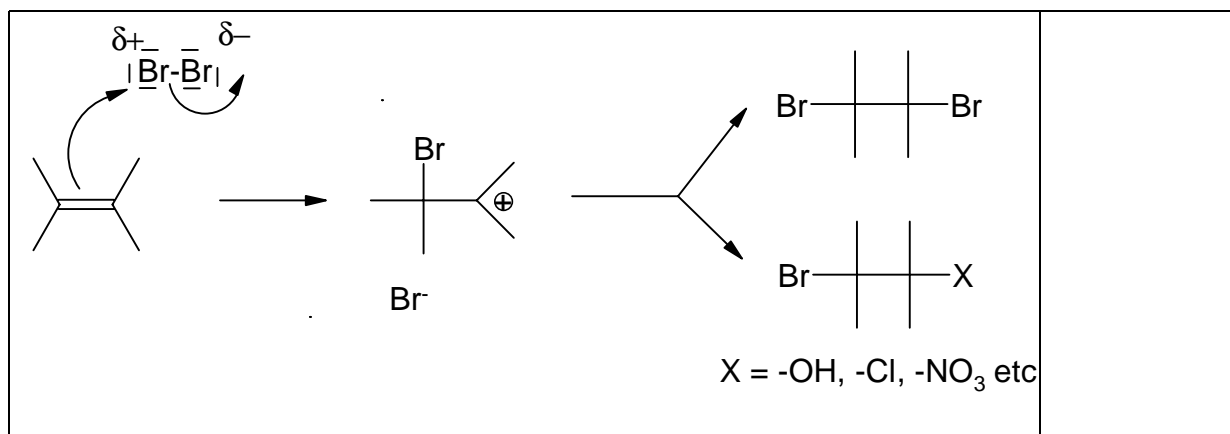
Weitere Experimente: wir setzen NaCl zu oder NaNO₃ zu:

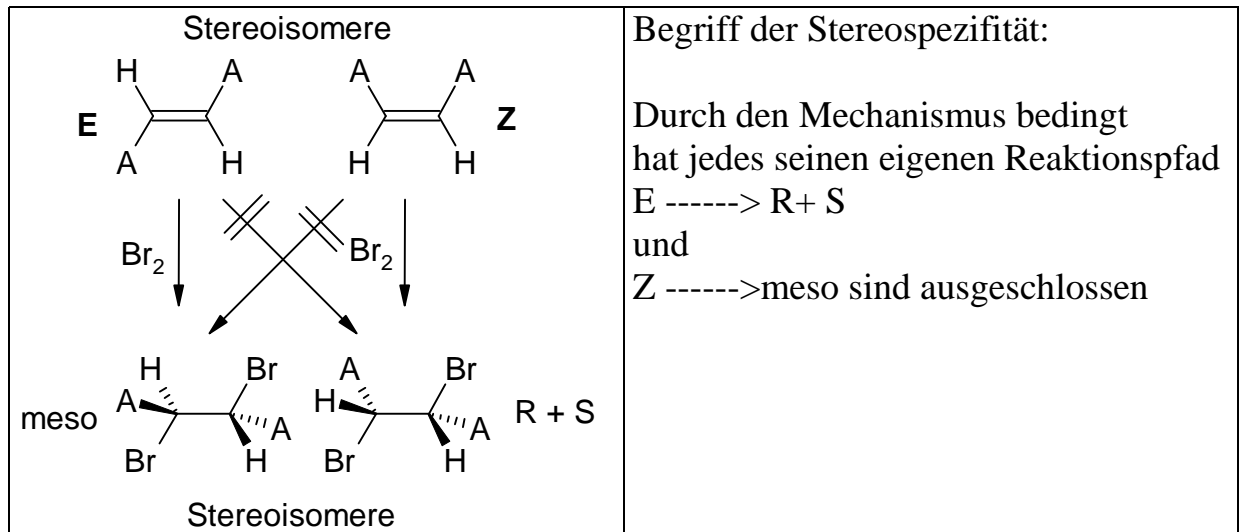
Resultat: neben den vorigen Substanzen findet man jetzt auch CH₂Br-CH₂Cl bzw. CH₂Br-CH₂O-NO₂

Dies legt nahe, dass das erste Bromatom als Br⁺, als Elektrophil mit dem Alken reagiert, z.B. CH₂Br-CH₂⁺ (vgl. HCl-Addition) und sich anschließend die Anionen OH⁻, Cl⁻ und NO₃⁻ (Nucleophile!!) an das Kation anlagern.

Wieso kann ein Br₂-Molekül als Br⁺ reagieren? Das Br₂-Molekül wird von der π-Elektronenwolke des Alkens polarisiert, wie oben bei der HCl-Addition.

Bislang:





EZ-Nomenklatur Folie 11

Im Praktikum: Addition von Brom an Styrol und an Cholesterol. Cholesterol besitzt eine Alkendidoppelbindung, hier wird es etwas komplizierter. Man kann wieder die Stereochemie studieren.

Bekannte E/Z-Paare (siehe auch Folie 10, Vitamin A)

Maleinsäure (Z)/Fumarsäure (E)

Crotonaldehyd (2-Butenal)

E-Stilben und Z-Stilben (1,2-Diphenylethen)

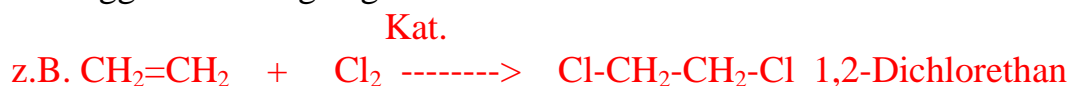
Ähnlich reagiert das Jod mit Alkenen (cyclisches Iodoniumion). Aber die Dijodverbindungen sind ziemlich instabil, und werden kaum verwendet.

Pharmazie, Lebensmittelchemie: Die **Iodzahl** (IZ. mg Jod auf 100 g) von Fetten, ein Index für den Gehalt an ungesättigten Nahrungsfetten. Überschüssiges Jod (oder Iodbromid) wird Thiosulfat titriert.

Andere Interhalogene oder Pseudohalogenide können auch addiert werden.

z.B. Br-Cl oder Br-CN. Fluor ist

Technisch wichtig ist die Addition von **Chlor** an bestimmte Doppelbindungen. Im Labor vermeidet man Chlor, da es gasförmig sowie sehr aggressiv und giftig ist.



Unterschiede:

a. es gibt **kein** cyclisches Chloroniumion, **keine** Stereospezifität

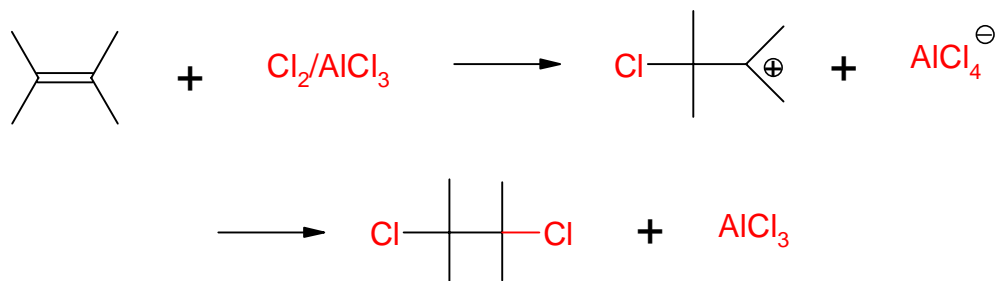
b. die Spaltung des Cl_2 -Moleküls ist nicht so leicht:

I-I 151, Br-Br 193, **Cl-Cl 243 kJ**

Katalysator ist eine LEWIS-Säure, z.B. AlCl_3 , SbCl_5



Die Addition sieht dann so aus;



ohne Stereospezifität, wohl aber im Einzelfall mit einem bevorzugten Diastereomer.

Deshalb wird im Labor und bei stereospezifischen Synthesen meist mit Brom gearbeitet.

1.3. Elektrophile Additionen von $H^{\delta+}-X^{\delta-}$ an Alkene

H-X: H-OH,
H-F, H-Cl, H-Br, H-I

Addition von Halogenwasserstoffen.

Die Halogenwasserstoffe können als konzentrierte Säuren oder aber gasförmig in die Lösung eines Alkens eingebracht werden. Die H^+X^- -Moleküle können in solvatisierte Ionen dissoziieren.

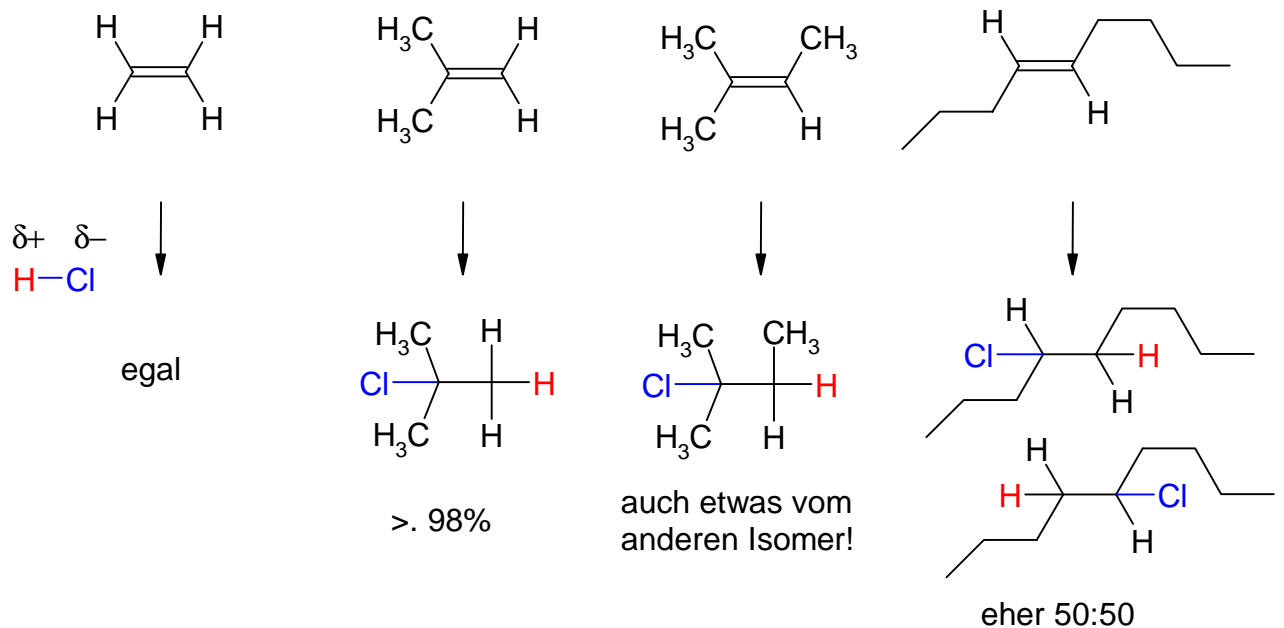
In der Technik werden gasförmige Alkene mit gasförmigen Halogenwasserstoffen mit LEWIS-Säuren als Katalysatoren. Warum?



Regel von Markownikow: "bei der HX-Addition an Alkene wird stets bevorzugt der Wasserstoff am C-Atom mit weniger H-Atomen angelagert."

Heute ist der Reaktionsmechanismus klar:

Das Proton $[H^+]$ addiert sich so an die Doppelbindung, dass sich das stabilere Carbeniumion bildet.



Matthäus 25, 29, erster Halbsatz

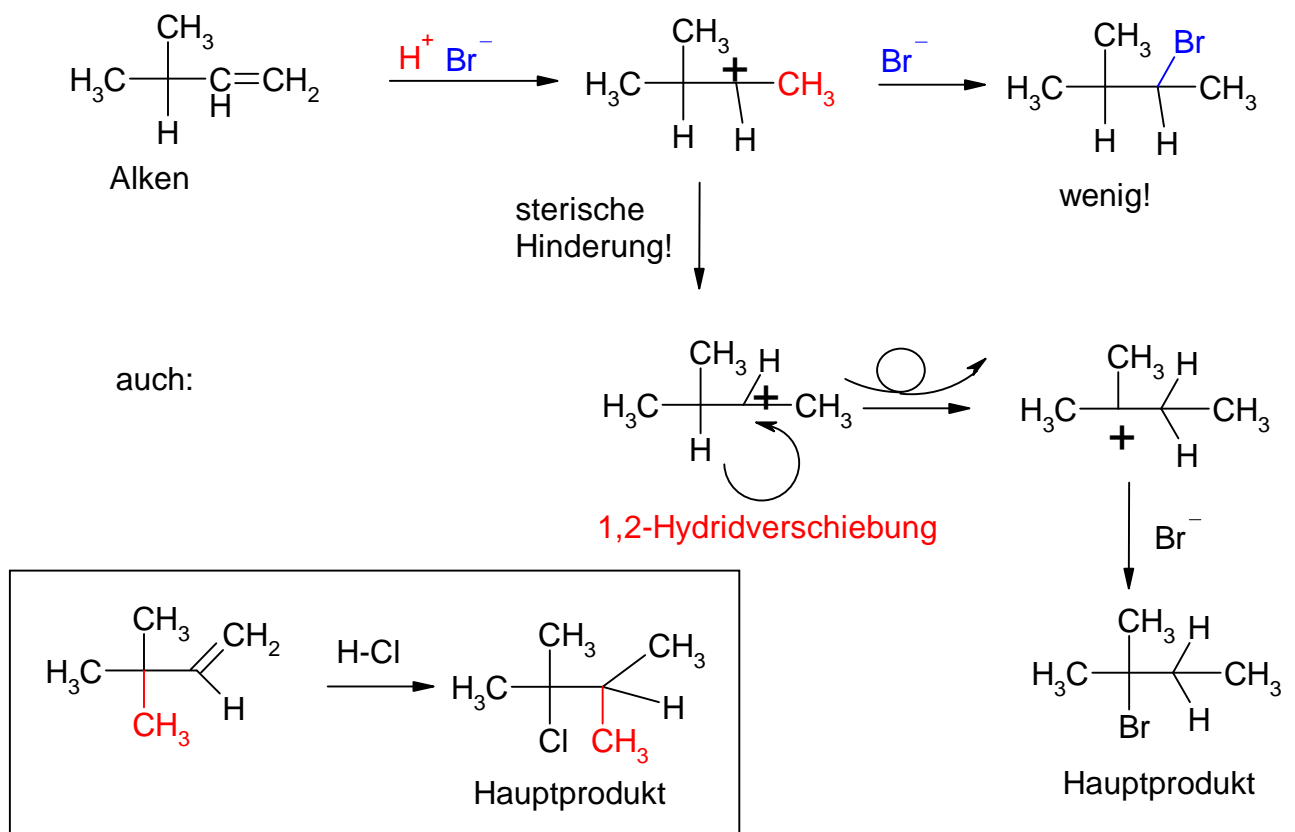
Es herrscht bei diesen Reaktionen die sog. **Regioselektivität**. Die Beispiele zeigen hohe und mittlere Regioselektivität. Stabilität der Alkylcarbeniumionen:



Weitere Beispiele im Lehrbuch.

Es gibt auch Umlagerungen:

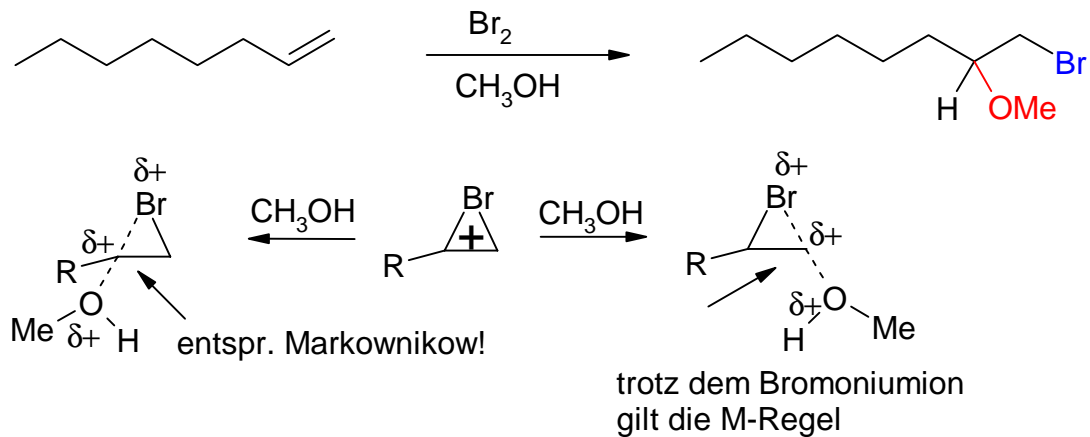
Bei Verzweigungen an der Doppelbindung kann es zu **Hydrid- und Alkylverschiebungen** kommen



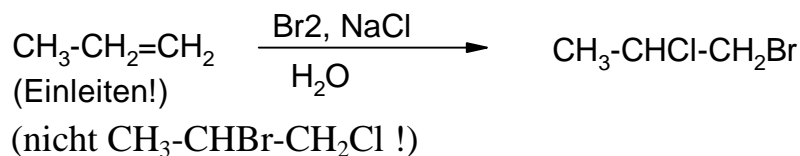
Zusammenfassend: Es gibt eine Vorzugsaddition von HX an eine Doppelbindung. Die Eselsbrücke ist die Markownikowregel bzw. das neut Testament. Sie können also jetzt das Ergebnis einer Additions vorhersehen auch den Fall von sterischer Hinderung!

Nochmal zurück zur Reaktion von Br_2 oder Cl_2 -Addition mit Alkenen **in Gegenwart von Nucleophilen. Hier geht es wieder um Regioselektivität.**

Beispiele: Umsetzung von 1-Octen mit Brom im Lösungsmittel Methanol.



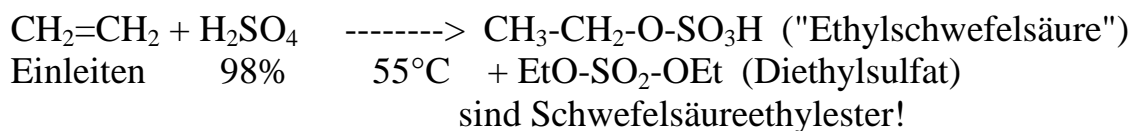
Anderes Beispiel.



1.4. Addition von Wasser an Alkene

Wasser und Alkene tun sich nichts. Wir wissen ja, dass man Protonen oder Lewis-Säuren braucht, damit die π -Bindung gelockert werden kann. Ordentlich saures Wasser hat zwangsläufig außer den Protonen auch Anionen, z.B. Chlorid. Das taugt nicht.

Schwefelsäureverfahren für Ethanol (ein großer Teil wird durch Vergärung von Glucose gewonnen). Die Addition entspricht elektrophilen Addition.



bei 70-100: Verseifung der Schwefelsäureester, Ethanol wird abdestilliert

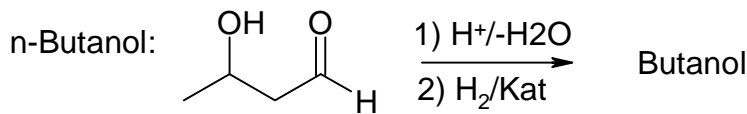
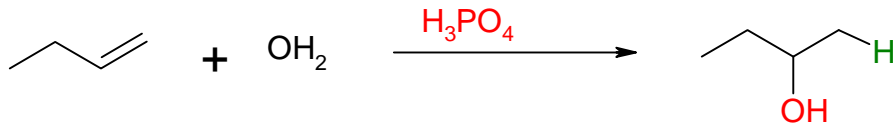
Höhere Alkohole, z.B. Isopropanol

Propen wird zusammen mit Wasserdampf über ein Katalysatorbett ($\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$) geleitet. Der Alkohol wird abgetrennt, nicht umgesetztes

Propen wird in den Kreislauf zurückgeführt. Die Regioselektivität entspricht der Markownikow-Regel!

(Für spezielle Alkohole, für die Feinchemie, gibt es spezielle Verfahren.)

Mechanismus: Addition des Protons stets an das höher verzweigte C-Atom



und andere Wege (Oxosynthese)

Solche Sachen sind etwas für die Industrie, dort kann man es sich auch leisten, zwei oder mehr Produkte kontinuierlich zu trennen. Und natürlich auch getrennt verkaufen. Alle einfachen Alkohole sind käuflich.

Im akademischen Labor synthetisiert man natürlich nur solche Zwischenprodukte, die nicht im Handel sind.

Wie kommt man also zu einer einheitlichen und gewollten Wasseraddition an ein Alken, wahlweise Markownikow oder Anti-Markownikow?

Nobelpreisträger H.C. Brown hat die Lösung gefunden:

- 1) Hydroborierung mit (Di)Boran
- 2) Oxymyrierung mit Quecksilberacetat

Das ist typisch für die moderne Synthesechemie: alle Elemente werden eingeschaltet, um höhere Selektivität und höhere Ausbeuten zu erreichen.

Ein ganz wichtiges Prinzip!!!

Das Bor ist Platzhalter für die OH-Gruppe

Das Quecksilber ist Platzhalter für das Proton.

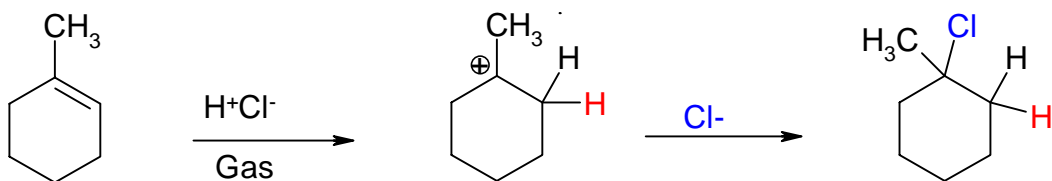
Folien: Nr. 15, 16

Daneben auch eine gute Stereoselektivität. Viele Wirkstoffe besitzen auch OH-Gruppen, die z.B. mit einer dieser Methoden eingeführt wird.

Wichtige Methoden in der Wirkstoffsynthese. In vDabei gibt´s natürlich auch Probleme: z.B. darf im Produkt kein Hg mehr nachzuweisen sein. Da müssen sich die Chemiker immer wieder bemühen, etwas Neues zu erfinden, wenn der „Verbraucher“ es verlangt.

Man sieht, dass man sich mit der simplen Markownikow-Regel durchaus beschäftigen muss. Andererseits kann man sich bei der Erörterung eines Reaktionsmechanismus auch auf einfache Tatsachen berufen kann.

1.5. Addition von H-Cl an Alkene, verlaufen natürlich ebenfalls nach Markownikow, erste addiert sich das Proton zum stabileren Carbeniumion, dann addiert sich das Halogenid-Ion an das Carbeniumion (viele Beispiele in den Lehrbüchern!, auch viele Übungsaufgaben!).

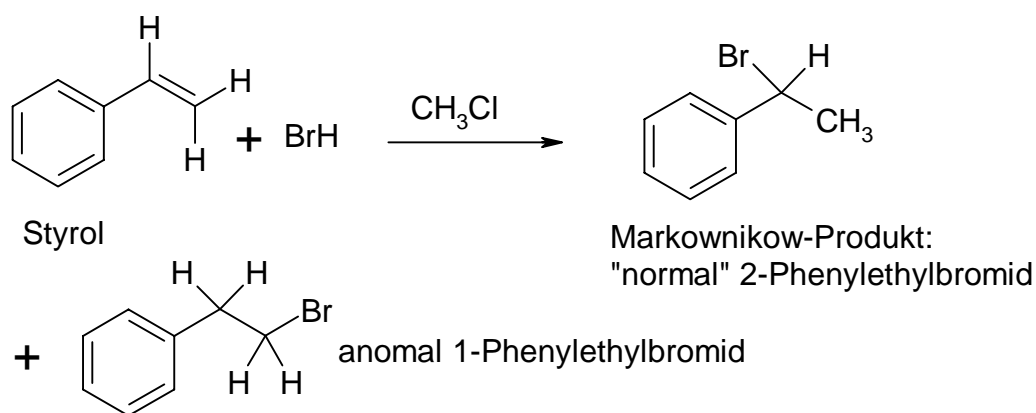


Aktivierung des HCl: LEWIS-Säuren wie AlCl₃ sind hilfreich, in der Technik am besten in der Gasphase!

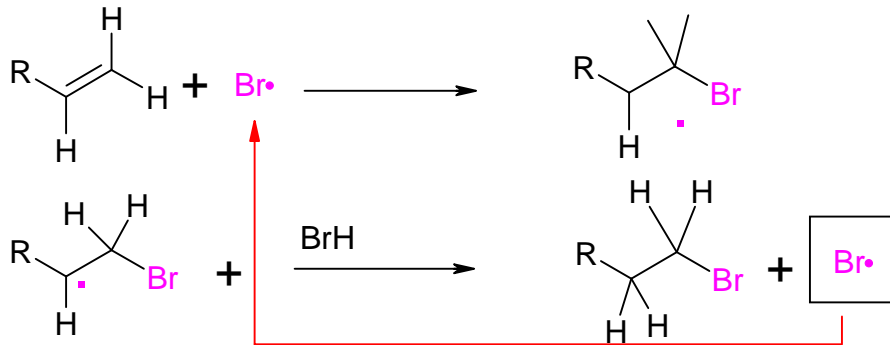
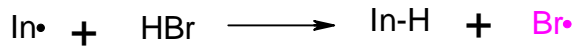
Bei der Addition von H-Br an ein Alken (z.B. Einleiten von HBr-Gas in die Lösung des Alkens in einem Solvens) findet man manchmal (nicht immer!) auch das Anti-Markownikow-Produkt.

Sonnenlicht oder ungewollte Peroxidverunreinigungen sind daran schuld!

Radikalische Addition von HBr



Was steht dahinter? Ein Initialradikal entzieht dem H-Br das Wasserstoffatom und hinterläßt ein Br[•]



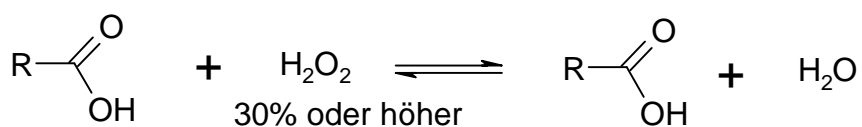
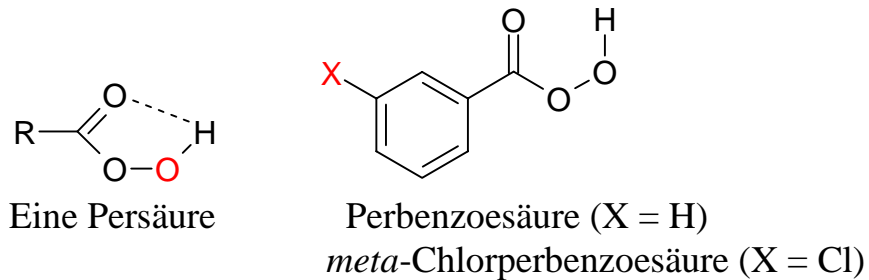
Das Bromradikal ist Träger der Radikalkettenreaktion

Das stabilere Radikal wird gebildet. Ist eine der M-Regel analoge Regel für die Addition von Radikalen an eine >Doppelbindungen.

1.6. Epoxidierung von Alkenen mit Hilfe von Percarbonsäuren

Was sind Persäuren? Wie stellt man sie her?

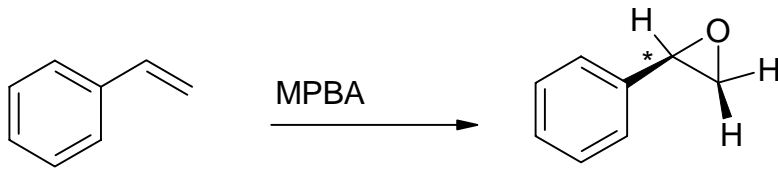
Beispiel:



Extraktion der wässrigen Lösung mit Chloroform o.ä.

Isolierung der Percarbonsäuren sehr gefährlich: brisante Explosionen möglich!

Beispiel einer Epoxidierung:



Phenylethen
Vinylbenzol
Styrol

Solvens meist Chloroform

Phenylloxiran
("Styroloxid")

Beachten Sie in diesem Fall die Generierung eines Chiralitätszentrums.
Epoxide sind nach UPAC als **Oxirane** zu bezeichnen.

Übung: Umsetzung der stereoisomeren Stilbene (Diphenylethan) mit einer Percarbonsäure.

Der Reaktionsmechanismus, ein sehr beachtliches Ensemble!

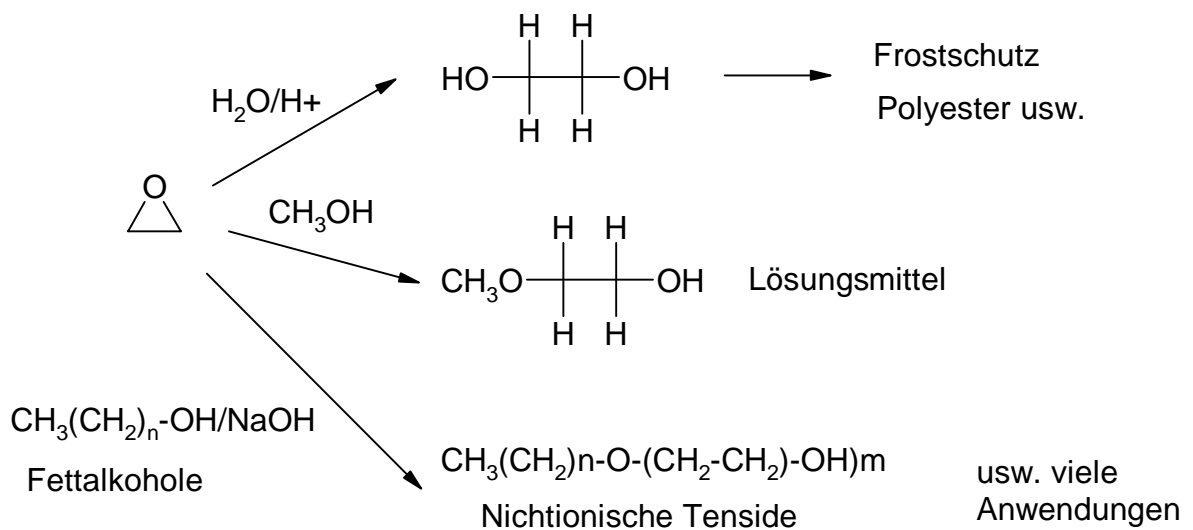
Folie Nr. 17

Epoxide sind wichtige Reaktionszwischenprodukte, man findet sie auch in Naturstoffen, beim Abbau von Fremdstoffen in der Leber sind sie oft Zwischenstufen.

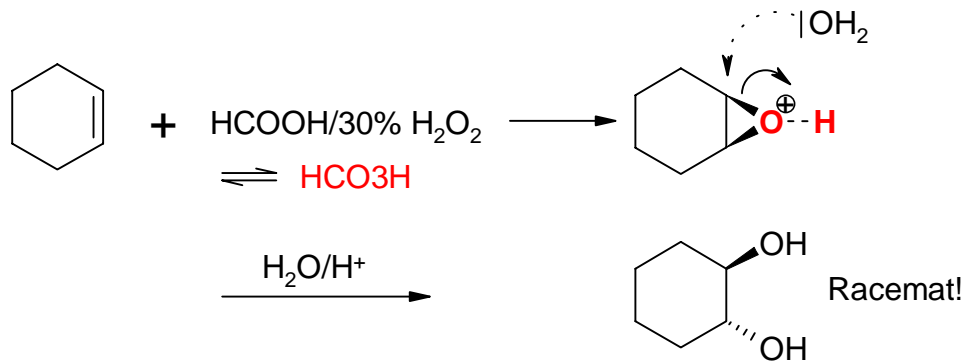
Epothilon: eine Leitstruktur für Krebsmittel (Folie)

Das unsubstituierte Oxiran leitet sich vom Ethen ab und ist von diesem mit Sauerstoff/AgO-Kat technisch zugänglich.

Oxirane sind meist nur Zwischenprodukte. Ihr Wert liegt in der leichten Öffnung des Oxiranringes.

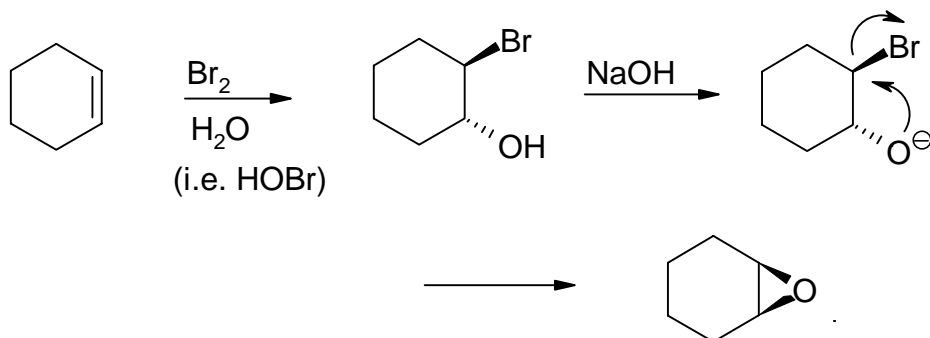


Ein verwandtes Beispiel: Epoxidierung in wässriger Lösung mit *in situ* Öffnung des Oxiranringes (Praktikum!!)



Stereochemisch ist dieser Vorgang völlig analog der Bromierung mit den Schritten Addition zum Bromoniumion und nucleophile Öffnung zum gesättigten Produkt.

Es gibt noch einen weiteren Zugang zu Epoxiden, nämlich über die Halogenhydrine (vgl., 1.3.):



1.7. cis-Dihydroxylierungen

Altbekannt ist die Baeyersche Probe mit KMnO_4 (Kaliumpermanganat) auf das Vorhandensein eines Alkens. Dabei schüttelt man die organische Probe mit einer verdünnten KMnO_4 -Lösung und die Probe wird bräunlich durch die Bildung von Braunstein.

Es ist dafür keine sehr typische Probe, denn KMnO_4 ist eines der stärksten Oxidationsmittel, das auch viele andere Substanzen oxidieren kann.

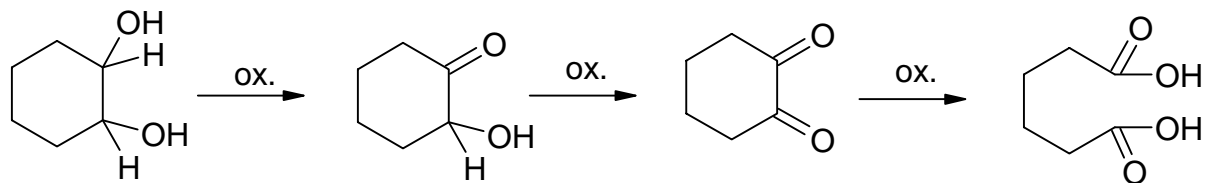
Was passiert eigentlich dabei. Da nimmt man am besten ein Alken, an dem man auch die Stereochemie studieren kann.

Folie Nr. am Beispiel Cyclohexan

Reaktionsbedingungen: wässriges Aceton, Puffer pH = 8, Kühlung auf 0°C . Die Ausbeuten sind oft nicht sehr gut, aber mit billigen Alkenen ist das nicht so wichtig.

Warum sind die Ausbeuten oft nicht so gut? Temperaturkontrolle ist wichtig!

Die erwarteten Produkte sind ja Alkohole, diese werden auch oxidiert, aber langsamer (sog. Überoxidation). Es gibt deshalb Nebenprodukte. Welche? z.B. mit Cyclohexen:



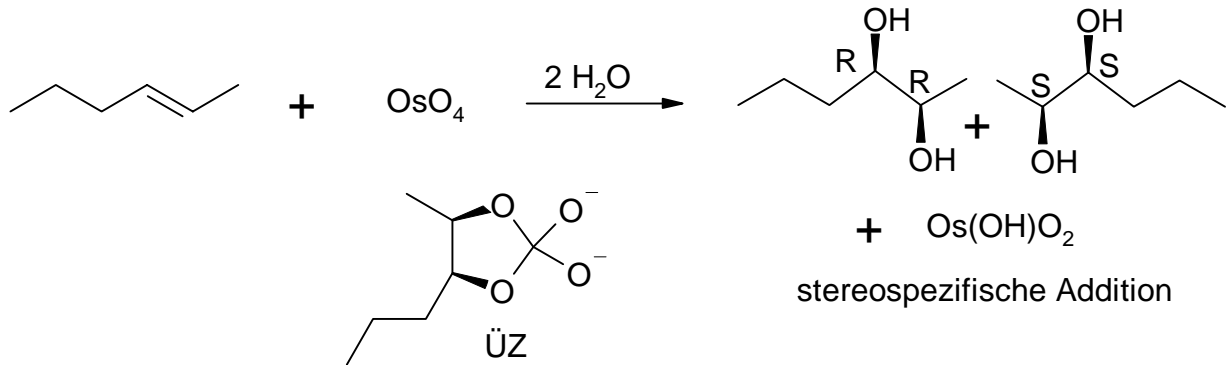
Zur Redoxgleichung:

Oxidation des Alkens zum Diol verbraucht 2 Elektronen pro mol
Kaliumpermanganat kann 3 Elektronen aufnehmen bis zum Braunstein

D.h. es geht in einem Schritt nicht auf, es bleiben Oxidationsäquivalente übrig. Dies kann ausgeglichen werden durch Redoxdisproportionierung innerhalb der Oxidationsstufen der Manganatkaskade.

Viel sauberer ist die entsprechende Reaktion mit Osmiumtetroxid OsO_4 .

OsO₄ ist giftig und sehr teuer.



Mit zusätzlichen Liganden am Osmium und einem Hilfsreagenz kann man die Reaktion katalytisch an Os fahren, ja so gar kann man mit Hilfe spezieller optisch aktiver Liganden sogar nahezu enantiomere Produkte mit hoher Reinheit erhalten! (K. Barry Sharpless) , z.B. bei Vollhardt oder Bruce.

1.8. Ozonolyse

Eine weitere, lange bekannte Reaktion der Alkene ist die Umsetzung mit Ozon.

Ozon in der Luft. Oben haben wir zu wenig unten und zu viel- ein Problem von gegenwart und Zukunft.

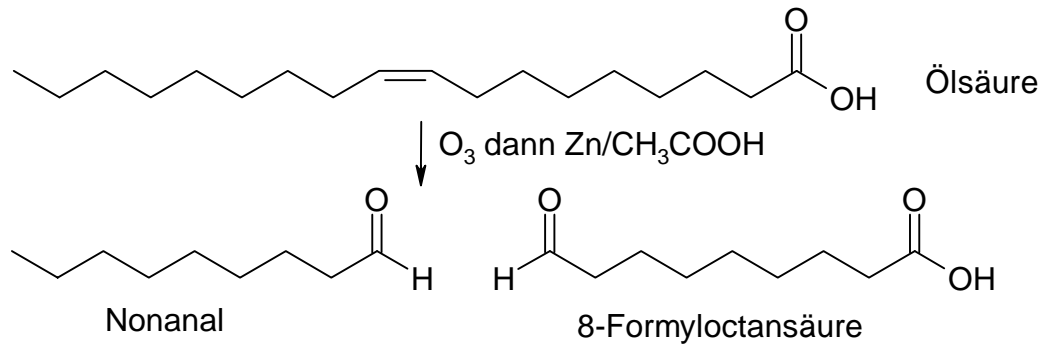
Ozon kann man herstellen in einer speziellen Apparatur indem man Ozon in der Gasphase einer „stillen elektrischen Entladung“ aussetzt. Man erhält 5-11% in Sauerstoff.

Bei einer Ozonolyse löst man das Alken in Ethylacetat (andere LM taugen auch) und leitet bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ozon ein. Das Reaktionsende sieht man daran, dass sich die Lösung blau färbt. Ozon ist blau!

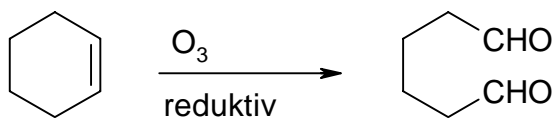
Reaktionsmechanismus

Dia Formeln Nr.

Anwendungen: Darstellung von Aldehyden, Carbonsäuren oder Ketonen aus leicht erhältlichen Alkenen, z.B.



oder:



Früher oft verwendet, um die Lage der Doppelbindung eines Alkens zu bestimmen – das war noch vor der Erfindung der NMR-Spektroskopie!

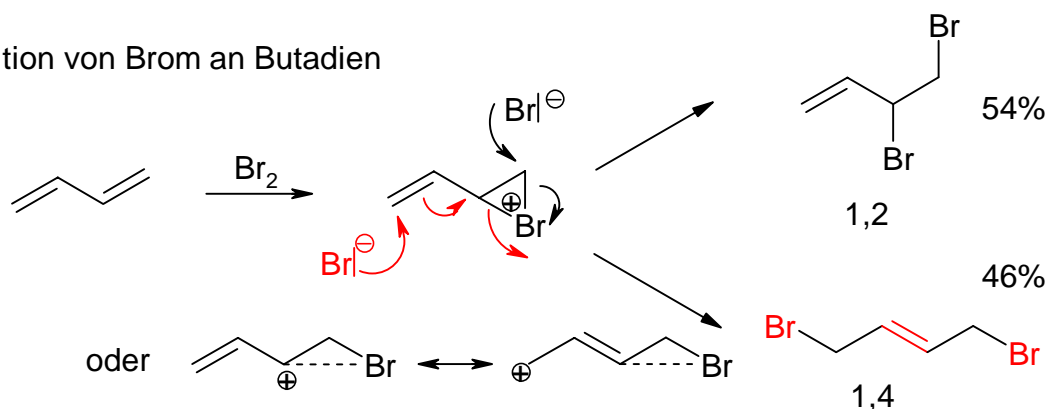
1.9. Additionen an Konjugierte Diene

Ein typischer Vertreter ist das Butadien $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

Die typischen Reaktionen werden bei den 1,3-Dienen etwas modifiziert.

Beispiele:

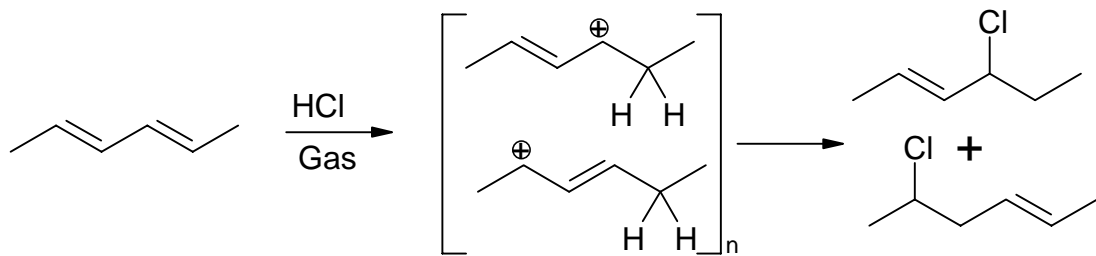
Addition von Brom an Butadien



Bei 1,3-Dienen können sowohl 1,2- und 1,4-Addition stattfinden

Auch das Bromoniumion ist durch eine anderweitige Stabilisierung gestört

Ähnlich geht es mit der Addition von HCl:

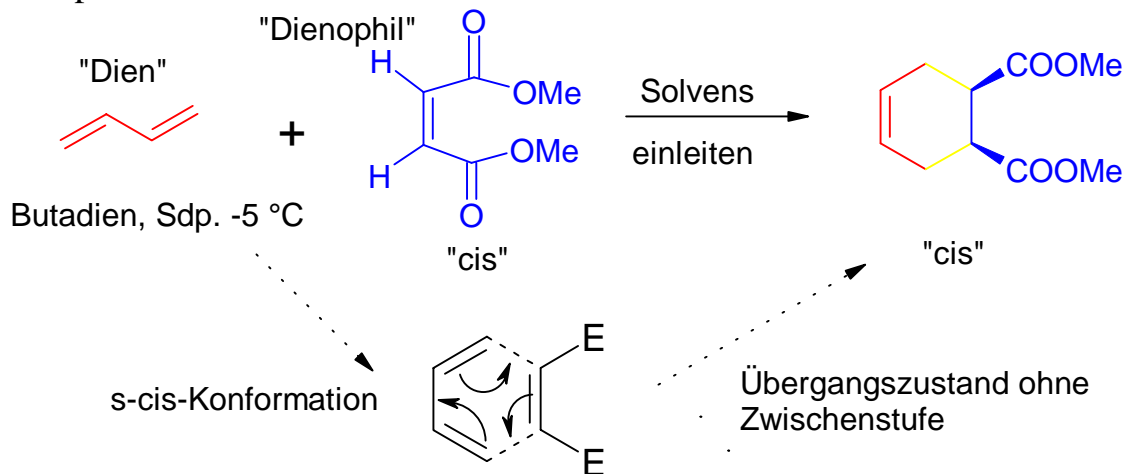


Zwei Produkte werden in ähnlicher Menge gebildet!

1.10. Die Dien-Synthese

Eine erstaunliche Reaktion ist die von Diels und Alder (Nobelpreis) entdeckte „Dien-Synthese“

Beispiel: Additionsreaktion von Maleinsäure und Butadien



Synonyme: Diels-Alder-Reaktion, 2+4-Cycloaddition

Aus einfachen linearen Bausteinen entstehen komplexe Produkte unter Erhalt der Stereochemie. Außerordentlich wichtige Reaktion für die Naturstoffsynthese und Wirkstoffsynthese.

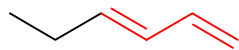
Die Reaktion gehört in die Klasse der electrocyclischen Reaktionen, in denen es keine Zwischenstufen gibt („no mechanism“). Im ÜZ werden Bindungselektronenpaare zum Produkt umgruppiert. Electrocyclische Reaktionen sind prinzipiell umkehrbar. Bei hoher Temperatur man das Diels-Alder-Addukt rückspalten.

Dien und Dienophil müssen zueinander passen: üblich ist ein elektronenreiches Dien in Kombination mit einem Elektronenarmen Dienophil. (Es gibt aber auch die umgekehrte Variante)

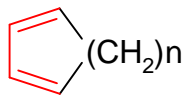
Die Reaktion von Butadien mit Ethen zu Cyclohexen lässt sich auch unter nicht Realisieren.

Auswahl von Edukten:

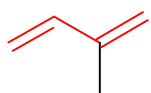
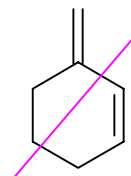
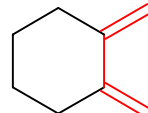
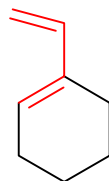
Diene:



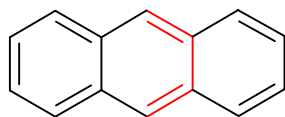
1,3-Hexadien



Cyclopentadien usw.



Isopren

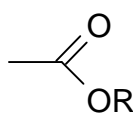


Anthracen

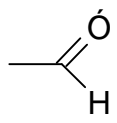
Dienophile



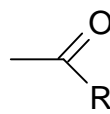
Z =



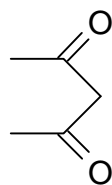
Ester



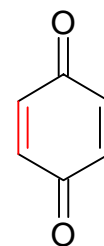
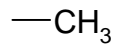
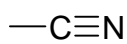
Aldehyd



Keton



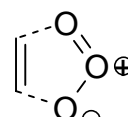
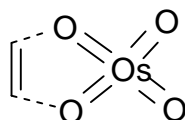
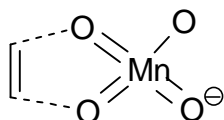
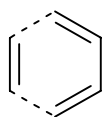
Anhydrid



Chinone

Folie Nr. zum Mechanismus

Sehen Sie die Ähnlichkeit und Verwandtschaft?



1.11 Hydrierung von Alken

Eine scheinbar simple Reaktion.

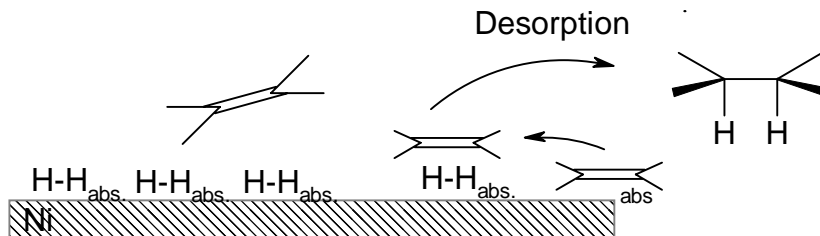
Benötigt: molekularer Wasserstoff H_2 ein ziemlich inertes Molekül
Katalysator zur Reaktionsvermittlung
Betreffend sowohl die π -Bindung als auch die Aktivierung von H_2

Die Reaktion ist eine Gasreaktion also im geschlossenen System: entweder die nötige Menge H_2 in einem „Gasometer“ nahe Atmosphärendruck oder im Druckautoklaven. Der Hydrierkatalysator soll fein verteilt sein, Schütteln ist besser als Rühren.

Katalysatormetalle sind die Edelmetalle Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, sehr fein da teuer. Oft genügt Raney-Nickel.

Siehe Folie Nr.

Bedeutung: Fetthärtung, Hydrierung von Benzol, Hydrierung weiterer Doppelbindungen ($C=O$, $C=N$, $C\equiv N$ und Kombinationen)
Thermodynamik: Ermittlung der Hydrierwärme (Standard 30 kcal, 126 kJ), größere Abweichungen bedürfen einer Erklärung, siehe etwa Benzol)



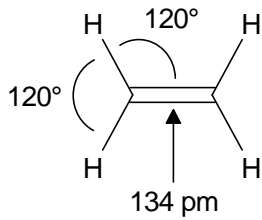
Das Alken gleitet über das auf dem Metall absorbierte und aktivierte H_2 -Atom und nimmt dies auf. Das Alkan wird desorbiert. Die Anlagerung ist streng *cis*.

Eine weitere Möglichkeit ist die Einführung von Deuterium anstelle von gewöhnlichem Wasserstoff.

Hydrierungen sind thermisch mit den gleichen Katalysatoren prinzipiell reversibel, aber nur dann sinnvoll wenn z.B. stabile aromatische Systeme dabei entstehen.

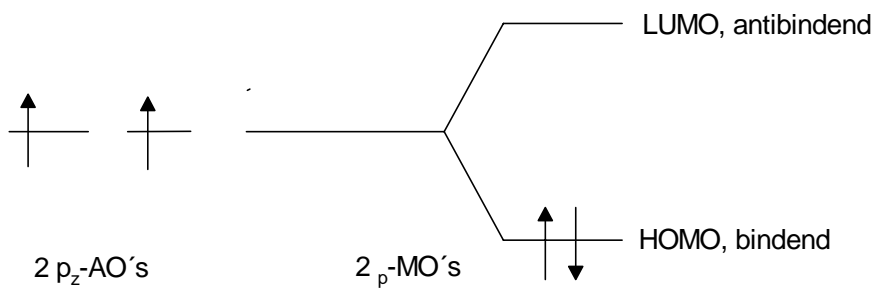
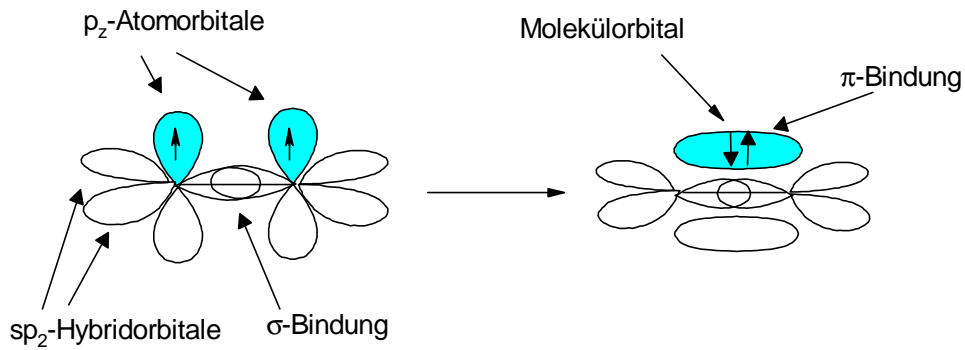
Die C=C-Doppelbindung

Folien Beispiele



planar, alle beteiligten Atome in einer Ebene

schematisches Bindungsmodell



mittlere Bindungsenergie:

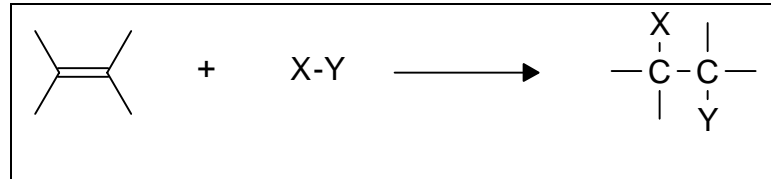
σ -Bindung: 350 kJ/mol (84 kcal)

π -Bindung: 260 kJ/mol (62 kcal)

gesamt: 610 kJ/mol (146 kcal)

In den **Alkenen** haben die beiden C-Atome der Doppelbindung nicht die maximale Bindigkeit, sie sind **ungesättigt**.

Additionsreaktionen sind deshalb charakteristisch. Dies läßt sich durch die **Energiebilanz** belegen:



Aufzuwendende Energie (positiv):

1. Aufbrechen der π -Bindung (260 kJ)
2. Dissoziationsenergie X-Y

Gewonnene Energie (negativ)

1. Bindungsenergie C-X
2. Bindungsenergie C-Y

$$\Delta H = E_{\pi} + E(X-Y) - E(C-X) - E(C-Y)$$

Mittlere Bindungsenergien (aus Streitwieser-Heathcock)

H	C	N	O	F	Si	S	Cl	Br	I	
435	415	389	465	565	318	348	431	364	297	H
	348	306	360	486	301	272	339	285	218	C
		163	222	272			193			N
			197	188	452		218	201	234	O
				155	565					F
					222		381	310	234	Si
						251	255	218		S
							243			Cl
								193		Br
									151	I

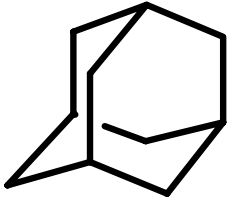
C=C: 611; C \equiv C: 837; C=N: 615; C \equiv N 892; C=O 737 (Aldehyde);
C=O 749 (Ketone);

Typisch sind jedoch Reaktionen der Alkene mit *elektrophilen* Reagentien oder katalytische Reaktionen

**Beispiel: Addition von H-Cl an eine Doppelbindung
(allgemeine Daten)**

$$\Delta H = 260 + 431 - 415 - 339 = \underline{\underline{-63 \text{ kJ exotherm}}}$$

Direkter Beweis für die Existenz eines Cyclischen Bromonium-Ions

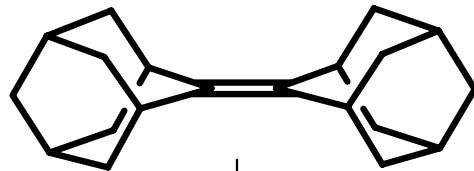


Adamantan:

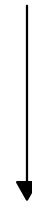
ein Käfigmolekül,
ein "dreifach überbrücktes Cyclohexan",
(auch ein Ausschnitt aus dem Diamantgitter)

Adamantylidenadamantan

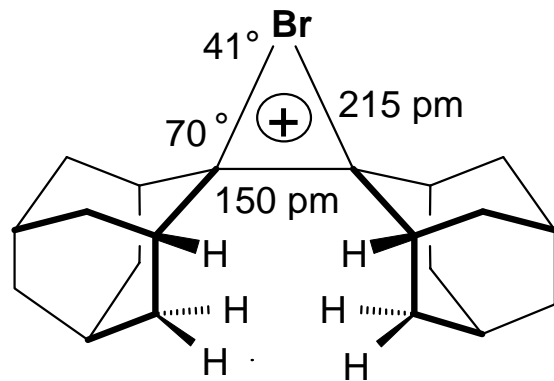
zwei über eine Doppelbindung ver-
knüpfte Adamantanmoleküle



2 Br₂

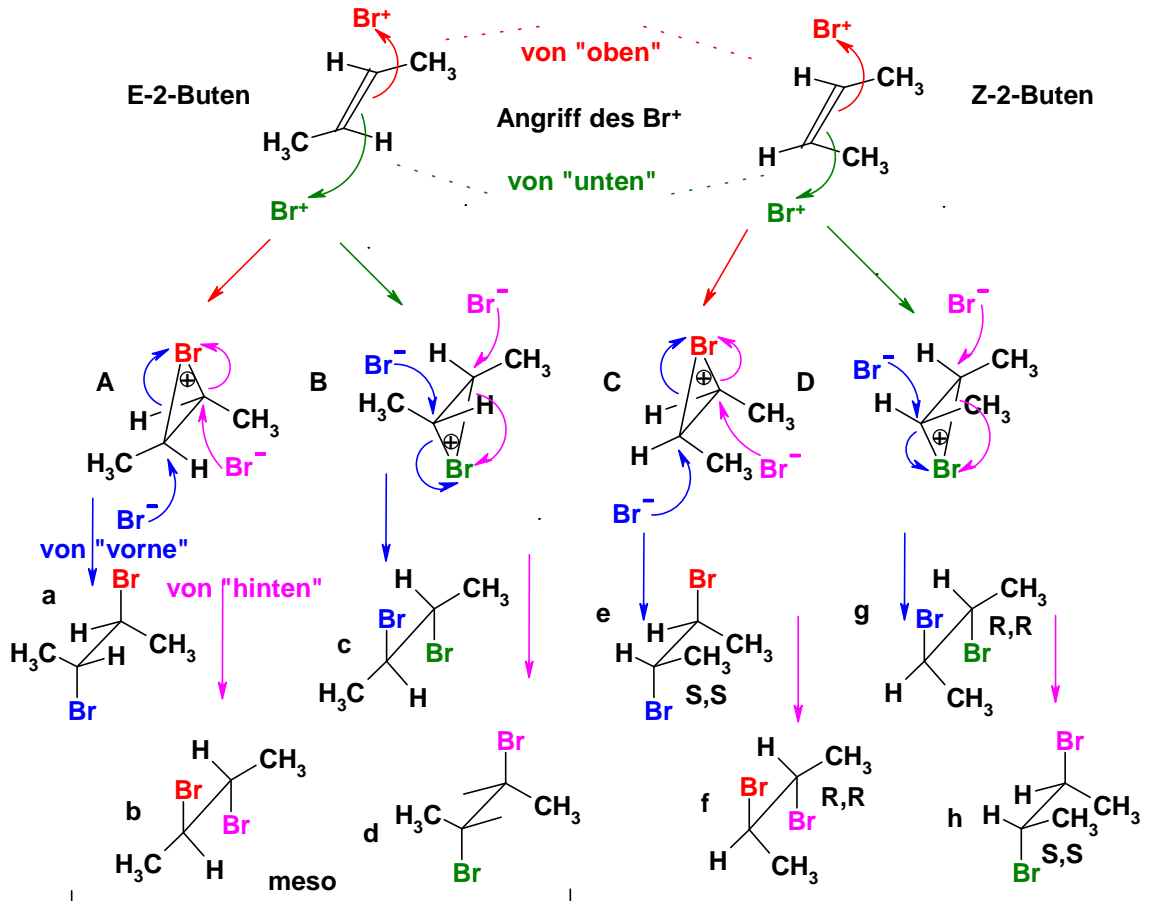


Br-Br-Br[⊖]



Röntgenstrukturanalyse, Brown et al.,
J-Am.Chem.Soc. 1985 (107), 4504

**Räumliche Darstellung der Addition von Brom an das
Diastereomerenpaar E- und Z-Buten
unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionspfade**



Die Bromoniumionen **A** und **B** sind zueinander *enantiomer*; die Bromoniumionen **C** und **D** sind achiral und *identisch*.

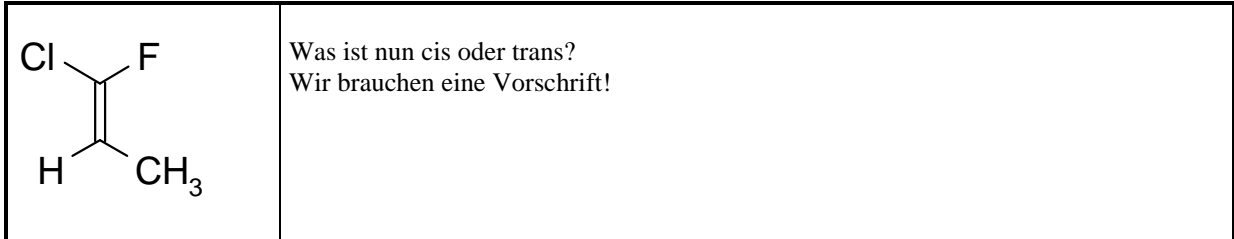
Alle Strukturen **a-d** sind *identisch*, es handelt sich immer um die *achirale meso-Form*. Es gibt also vier unabhängige, äquivalente Wege vom E-Alken zur meso-Verbindung.

Die Strukturen **e** und **f** sowie **g** und **h** sind jeweils *Enantiomerenpaare*. Man sieht, daß die jeweiligen Angriffspositionen zur Öffnung des Bromoniums *spiegelbildlich* sind! Zu jedem Enantiomer gibt es zwei unabhängige, äquivalente Wege.

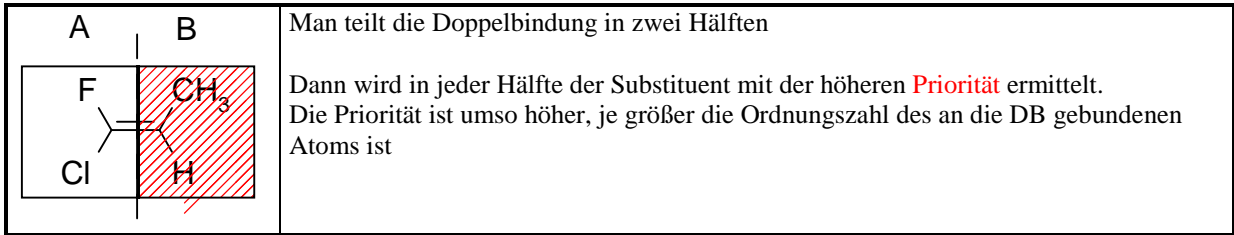
E/Z-Nomenklatur:

Es gibt Fälle in denen die althergebrachte *cis/trans*-Nomenklatur nicht anwendbar ist:

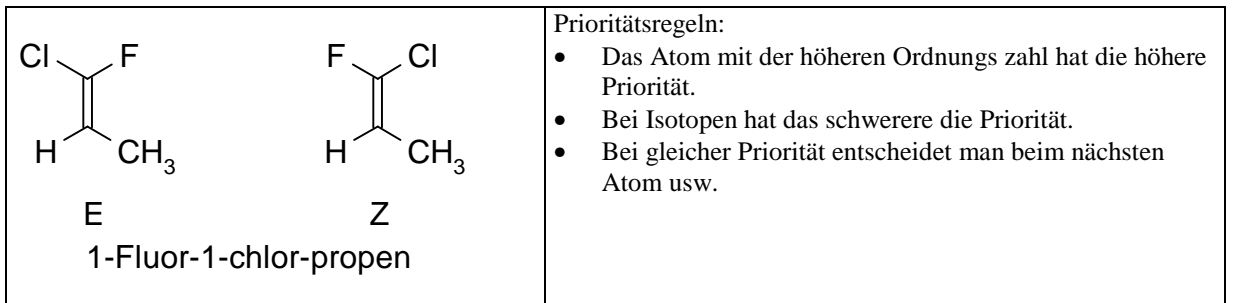
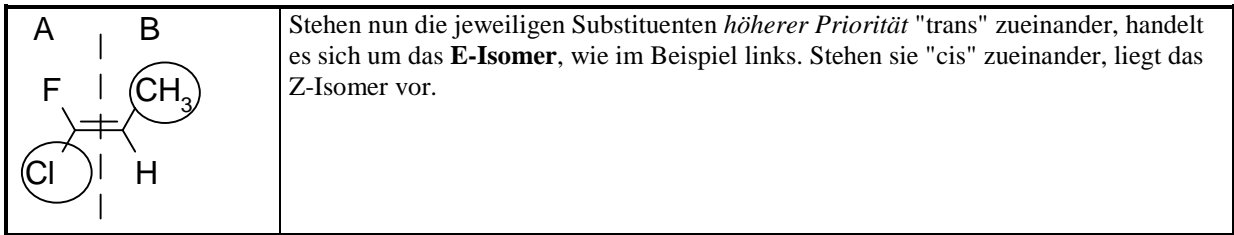
1.



2.



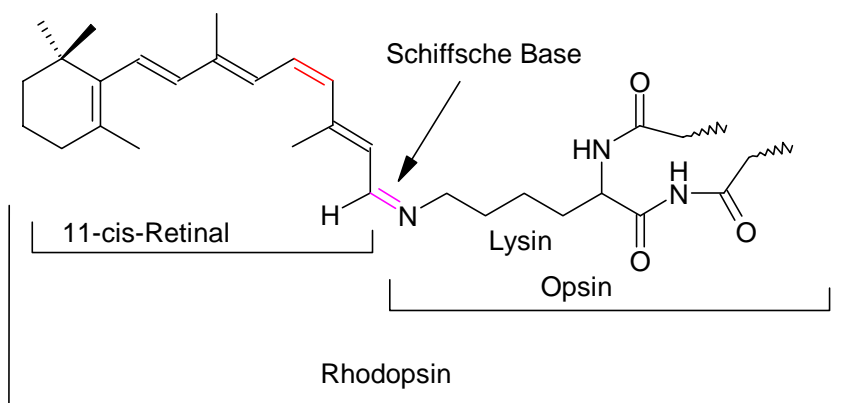
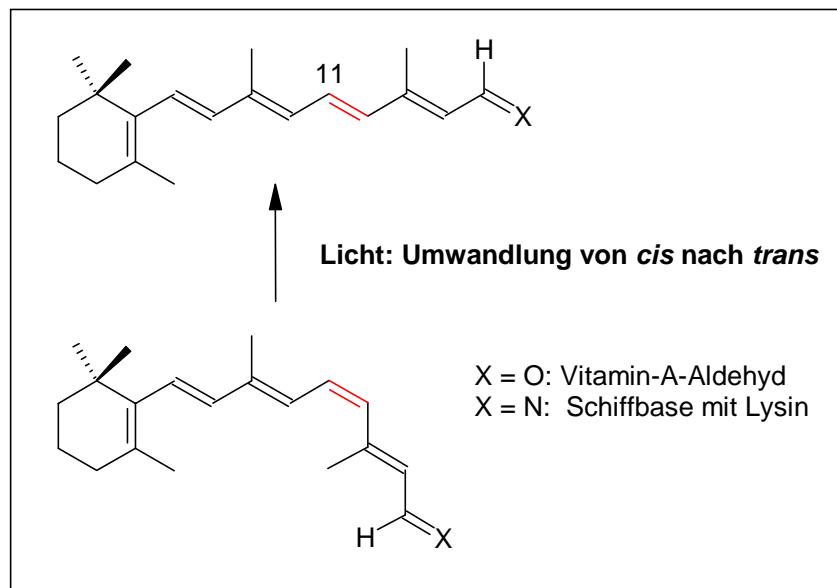
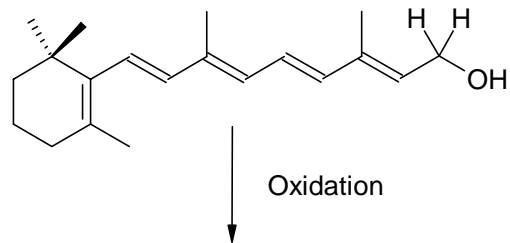
3.



Größere Bedeutung findet die Prioritätenregel bei der Bestimmung der Konfiguration eines asymmetrischen C-Atoms. Siehe Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (Folie 15).

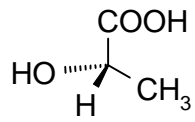
Es versteht sich von selber, daß in *den einfachen Fällen* **cis** und **Z** respektive **trans** und **E** äquivalent sind.

Eine wichtige *trans-cis*-Umwandlung: Vitamin A, ein mehrfach ungesättigter Alkohol

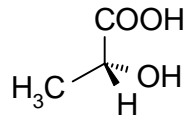
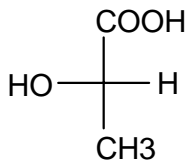


Übertragung eines Lichtquants über eine Konformationsänderung in Nervensignale: **Sehvorgang**

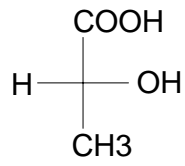
Einige chirale Moleküle mit oder ohne "asymmetrisches C-Atom"



L(+)-Milchsäure

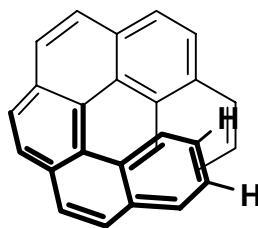
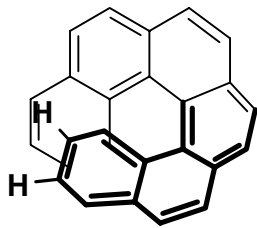


(-)-Milchsäure

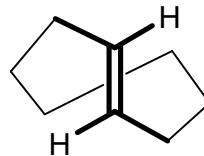
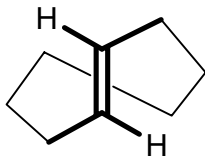


Sägebockschreibweise

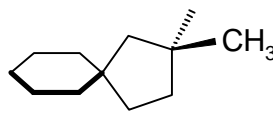
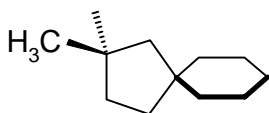
FISCHER-Projektion



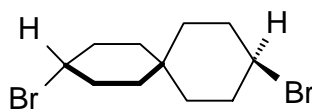
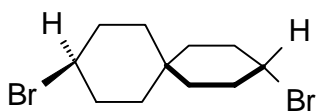
[6]Helicen



E-Cycloocten



Zwei Spiroverbindungen



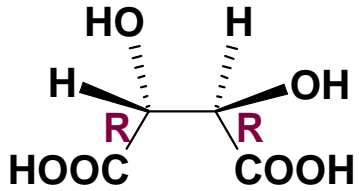
Die Wahrheit zur Cahn-Ingold-Prelog-Regel.....

Es gibt Menschen,
die glauben,
rechts
und
links
könne man
nicht verwechseln.

Werch ein Illtum!

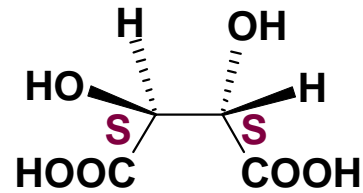
Ernst Jandl

Stereoisomere mit zwei gleichartigen Chiralitätszentren



R,R-Weinsäure

(*L*-Weinsäure
nach FISCHER)



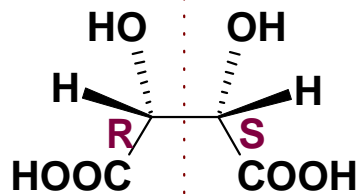
S,S-Weinsäure

(*D*-Weinsäure
nach FISCHER)

$$[\alpha] = +16.59^\circ (\text{H}_2\text{O}, c = 0,758) \quad [\alpha] = -16.59^\circ (\text{H}_2\text{O}, c = 0,758)$$

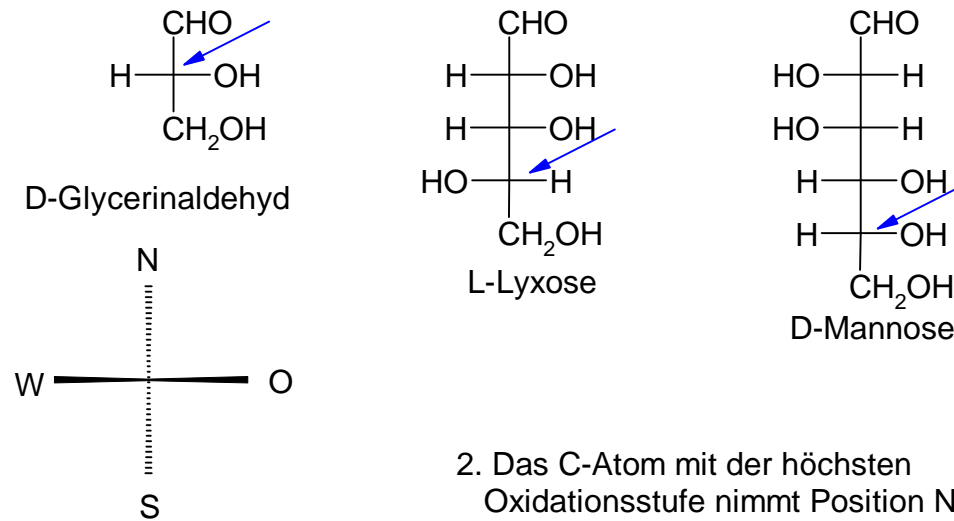
1:1 Gemisch von *R*- und *S*-Weinsäure
Traubensäure = Racemat

$$[\alpha] = 0^\circ$$



meso-Weinsäure
(*R,S*-Weinsäure)
nicht chiral

Bestimmung der absoluten Konfiguration aus Emil FISCHER-Formeln:
(anwendbar auf Kohlenhydrate, Aminosäuren und verwandten Verbindungen)

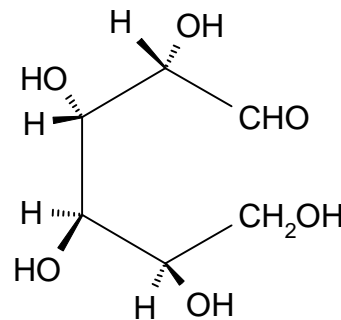


1. Projektionsregel
gültig für jedes asymme-
trisches C-Atom

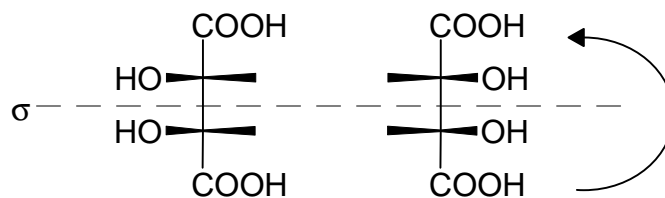
2. Das C-Atom mit der höchsten
Oxidationsstufe nimmt Position N ein,

3. OH-Gruppe am vorletzten C-Atom rechts: D-Reihe,
dto. OH-Gruppe links: L-Reihe

Umsetzung der
FISCHER-Projektion der
Mannose in ein räumliches
Molekülmodell:



Bei der Drehung einer FISCHER-Formel um 180° bleibt die chirale Information erhalten. Daher werden Mesoverbindungen in der FISCHER-Projektion leicht erkannt durch eine Symmetrieebene, welche die Nord-Südachse durchscheidet, z.B. Weinsäure:

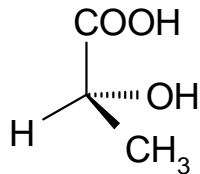


meso-Weinsäure, beide Formeln sind identisch

Die CAHN-INGOLD-PRELOG-*R,S*-Nomenklatur für das asymmetrische C-Atom

1. Ermittlung der Prioritäten der Substituenten
2. Aufstellung der Projektionsformel
3. Ermittlung der Drehrichtung (rechts oder links = R oder S)

Beispiel: Milchsäure

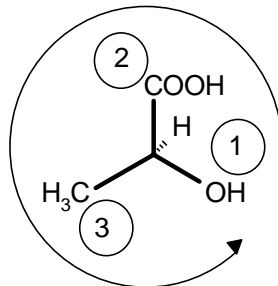


(am Beispiel der "L" nach FISCHER)

1. Die Prioritäten der 4 Liganden werden nach der Ordnungszahl im Periodensystem ermittelt:

(1) OH / (2) COOH / (3) CH₃ / (4) H

2. In der Projektion wird der Substituent der niedrigsten Priorität (4) nach "hinten weggedreht". Die Anordnung der drei verbliebenen Substituenten wird aus der Stereoformel (oben) übernommen. Die Prioritäten der Substituenten werden zugeordnet (Zahlen in den Kreisen)



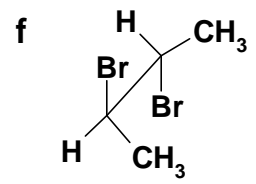
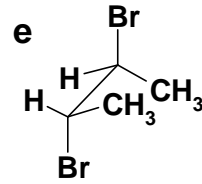
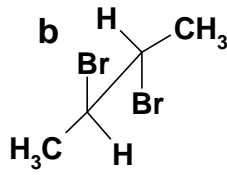
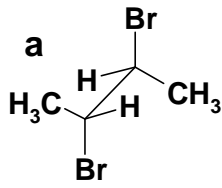
3. Man führt eine Kreisbewegung vom Substituenten höchster (1) über (2) nach (3) aus.

Im hier vorliegenden Fall bewegt man sich dabei im Gegen-
uhreigersinn (links herum).

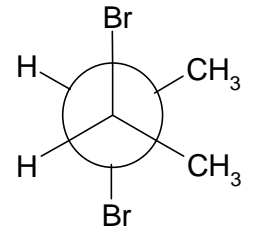
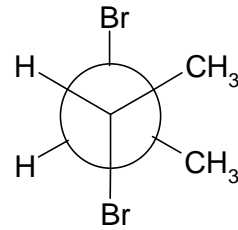
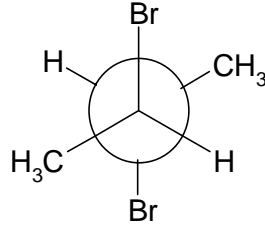
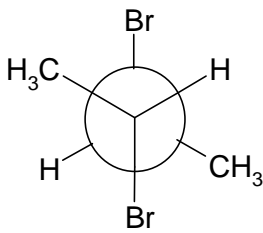
Nach CIP bedeutet: Uhrzeigersinn (rechts)	= R-Konfiguration
Gegenuhreigersinn (links)	= S-Konfiguration

Ergebnis am obigen Beispiel: Die L-Milchsäure hat die S-Konfiguration.
(Achtung: Es gibt keinerlei Übereinstimmung zwischen L und S bzw. R und D; Bestimmen Sie z.B. die CIP-Nomenklatur von L-Cystein!).

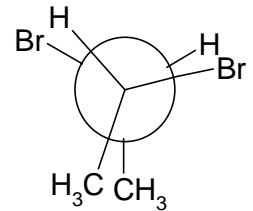
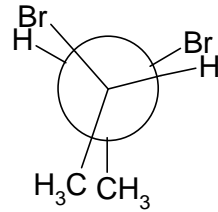
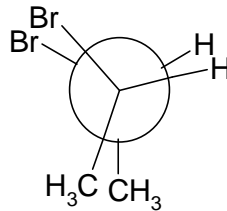
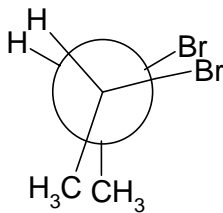
Umsetzung von Sägebockformeln in Newman Projektionen und Fischer Projektionen



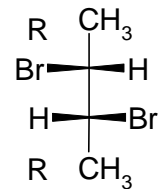
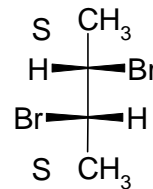
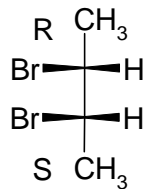
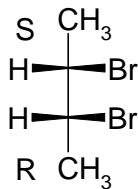
Überführung in die NEWMAN-Projektion:



Drehung in die Konformation für die FISCHER-Projektion:



Umsetzung in die FISCHER-Projektion



meso-Form, identische Moleküle erlaubte Drehung um 180° führt die beiden Formeln in einander über; die Struktur besitzt sowohl ein R als auch ein S-konfiguriertes asymmetrisches C-Atom mit den gleichen Substituenten; die FISCHER-Projektion besitzt eine Spiegelebene, die gestaffelte Konformation (oberste Zeile) besitzt ein Inversionszentrum

links *S,S*-Enantiomer,

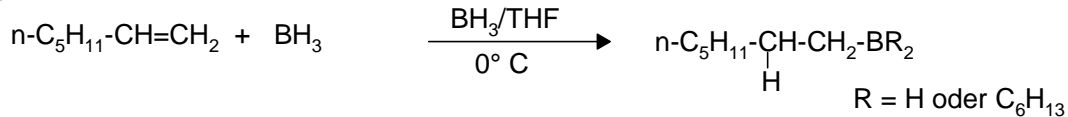
rechts *R,R*-Enantiomer

(Im Vergleich mit Weinsäure hätte man links die *L*-Form und rechts die *D*-Form)

Hydroborierung-Oxidation nach H.C. Brown an einem 1-Alken

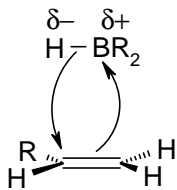
Reagentien: Boran-THF-Komplex (oder andere Formen von BH_3)
Tetrahydrofuran, Wasserstoffperoxid, NaOH

Ergebnis: Antimarkownikow-Addition von Wasser



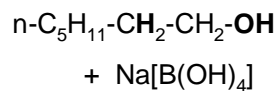
Mechanismus:

1. Elektrophile, suprafaciale Addition der B-H-Einheit mit hoher Regioselektivität der Addition des Boratoms am Wasserstoffreicheren C-Atom



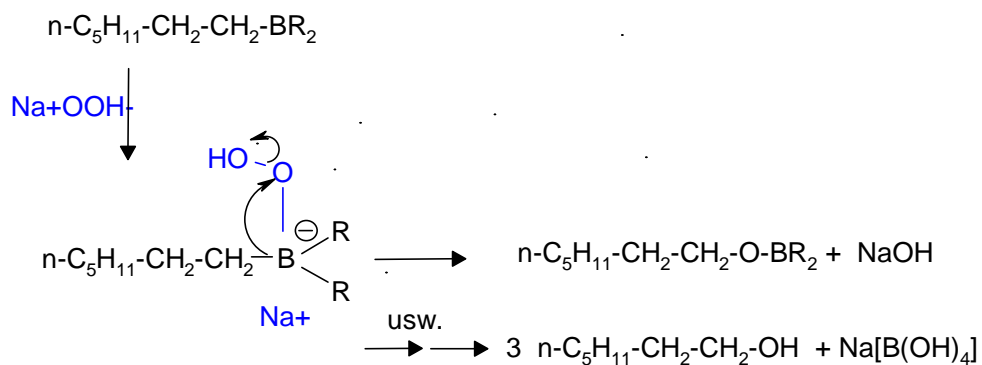
Ob alle B-H-Bindungen reagieren, ist im Einzelfall eine Frage der sterischen Hinderung

↓
übersch.
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$



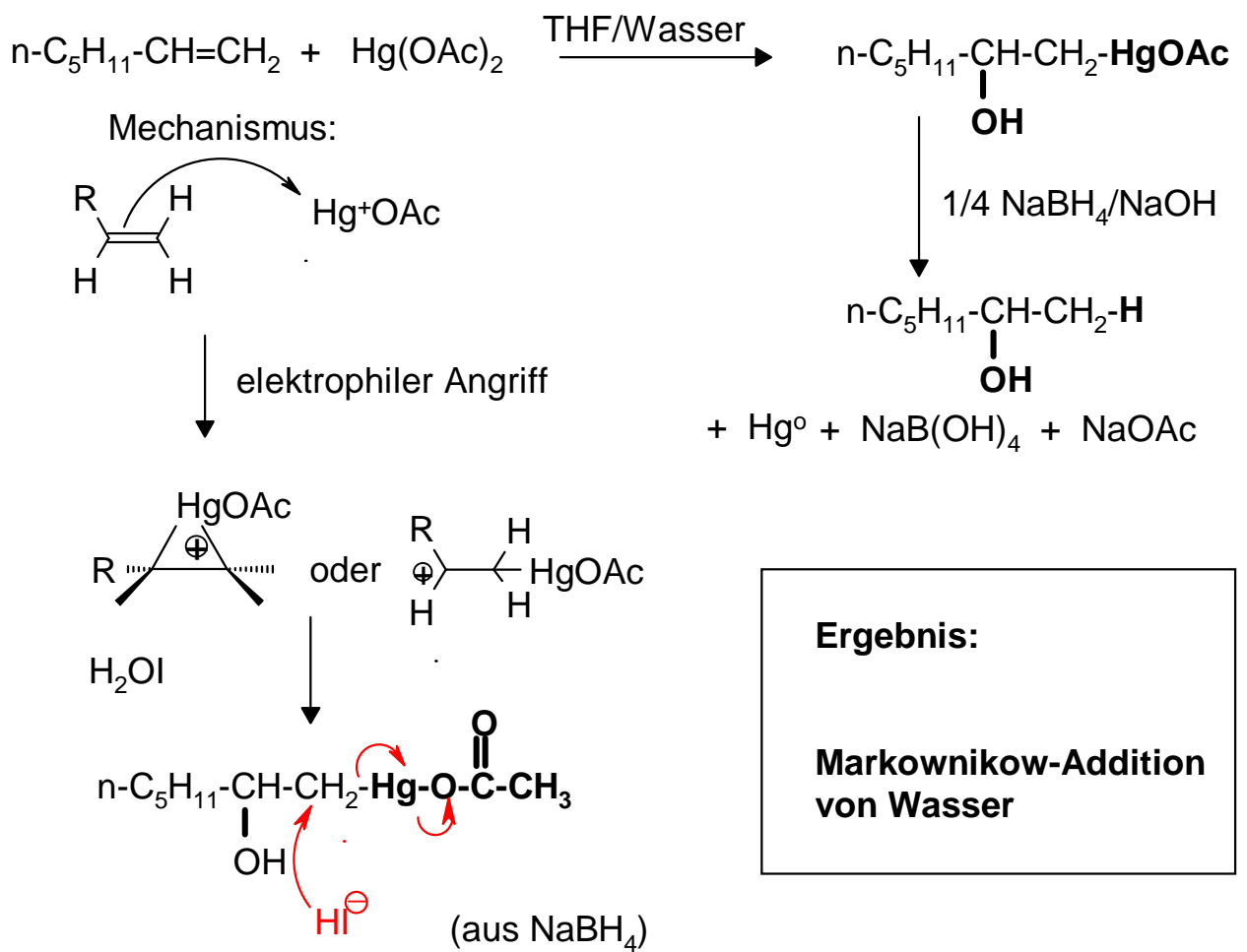
Hohe Regio- und Stereoselektivität

2. Oxidation am Bor und Verschiebung der Alkylgruppe mit ihrem Elektronenpaar vom Bor zum Sauerstoff



Oxymercurierung nach H.C. Brown an einem 1-Alken

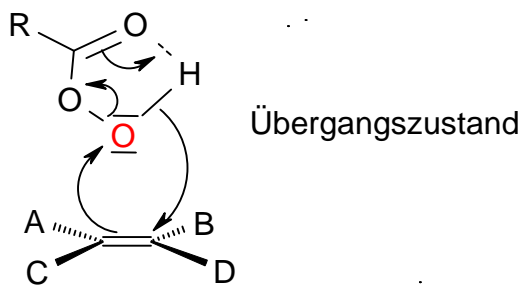
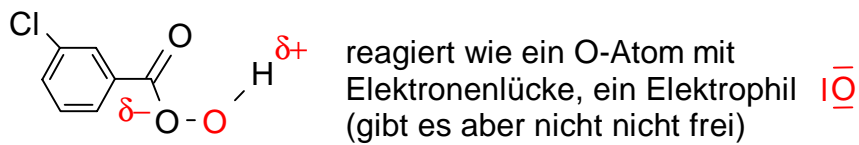
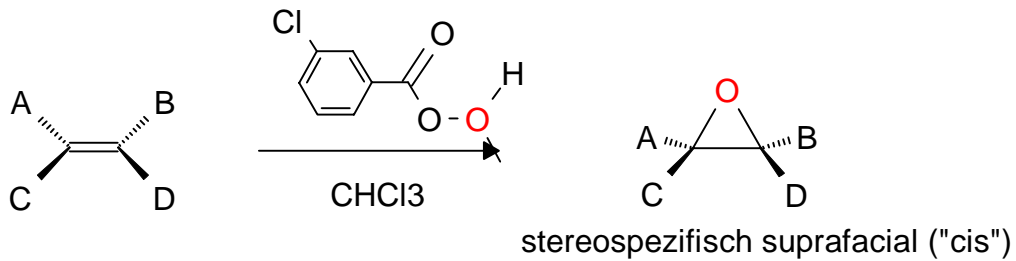
Reagentien: Quecksilber-II-acetat $\text{Hg}(\text{OAc})_2$,
Natriumtetrahydridoborat, $\text{Na}[\text{BH}_4]$
Tetrahydrofuran/Wasser



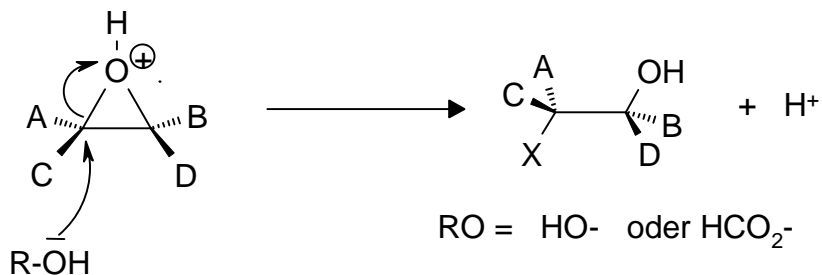
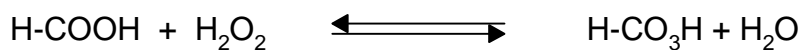
Zur Stereochemie: vgl Bromoniumion-Mechanismus

Epoxidierung von Alkenen mit Persäuren

Reagens: RCO_3H in wasserfreier Lösung, z.B. in CHCl_3

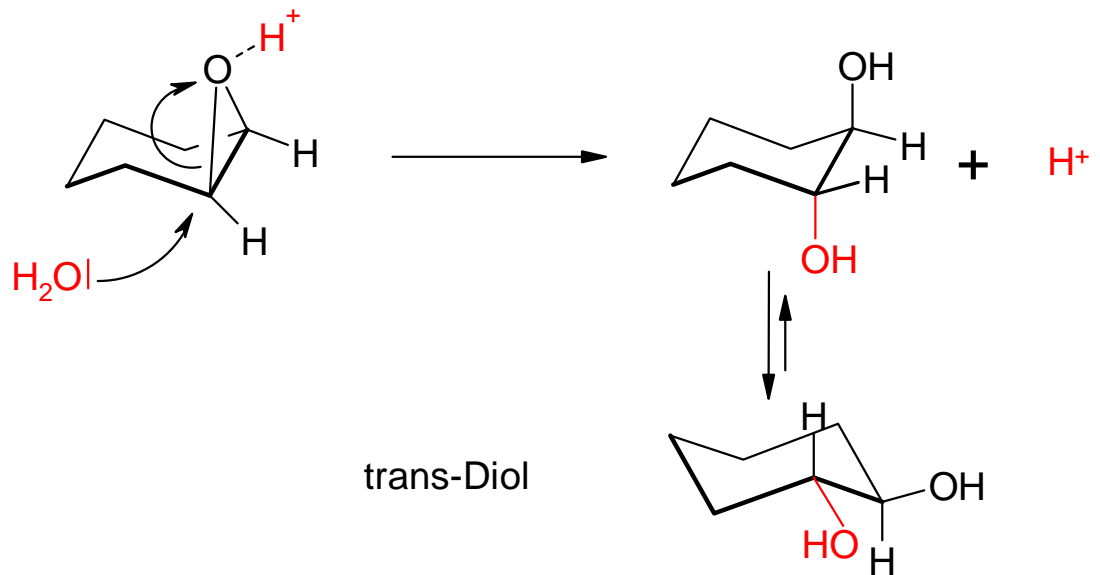


Perameisensäure in wässriger Lösung:



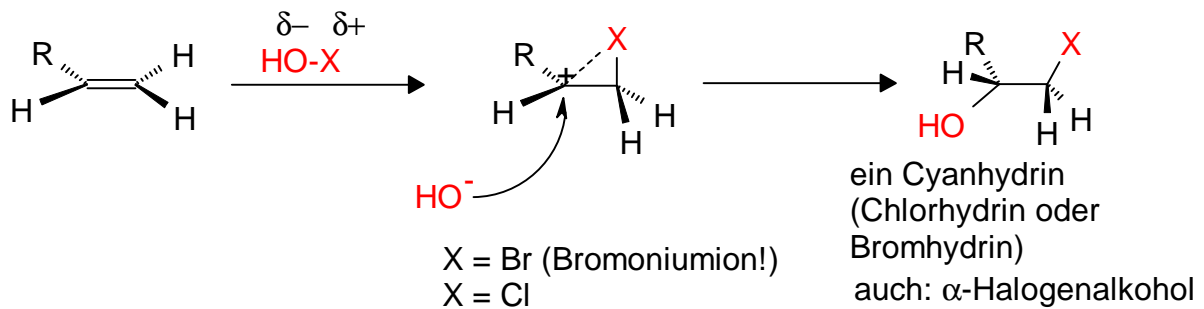
- 1) Epoxidierung (Stereochemie vgl. Bromoniumion!)
- 2) Stereospezifische Ringöffnung (vgl. Öffnung eines Bromoniumions)

Stereospezifische Öffnung eines Epoxidringes (vgl. auch Öffnung eines cyclischen Bromoniums)



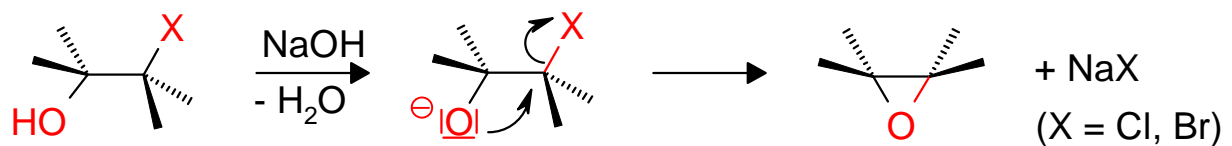
Die Ringöffnung findet als $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion statt, wobei die Abgangsgruppe $-\text{OH}$ im Molekül verbleibt!

Epoxidbildung über die Halogenhydrine

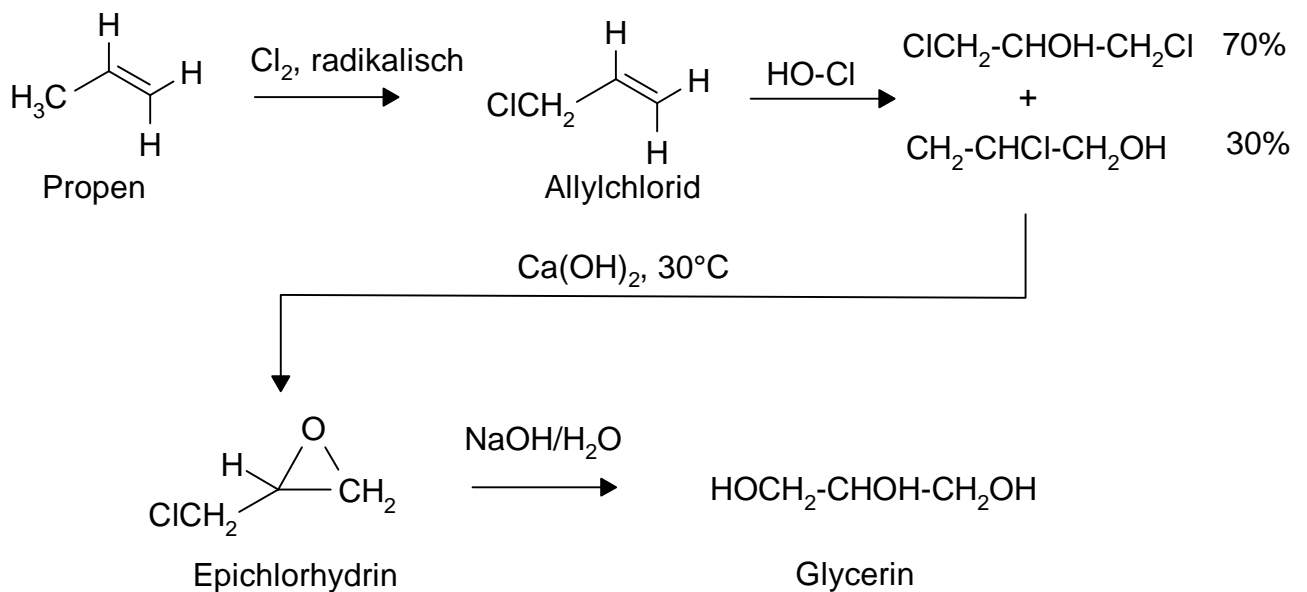


Die Regio- und Stereochemie ist bei X = Br gut, bei X = Cl weniger ausgeprägt

Ringschluß von Halogenhydrinen zu Epoxiden mit Hydroxidionen:



Technische Glycerinsynthese:



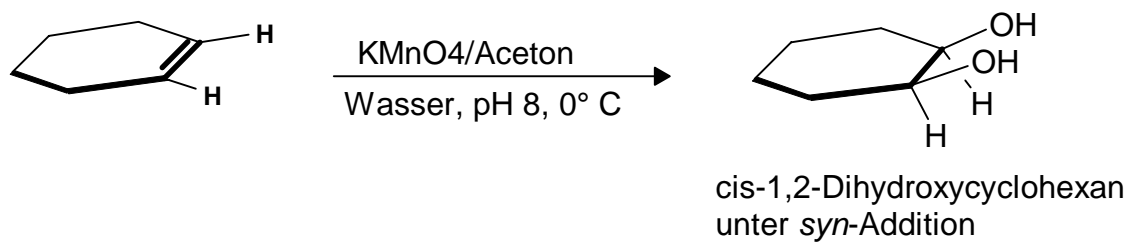
cis-(oder *suprafaciale*) Bis-Hydroxylierung von Alkenen

Reagens:

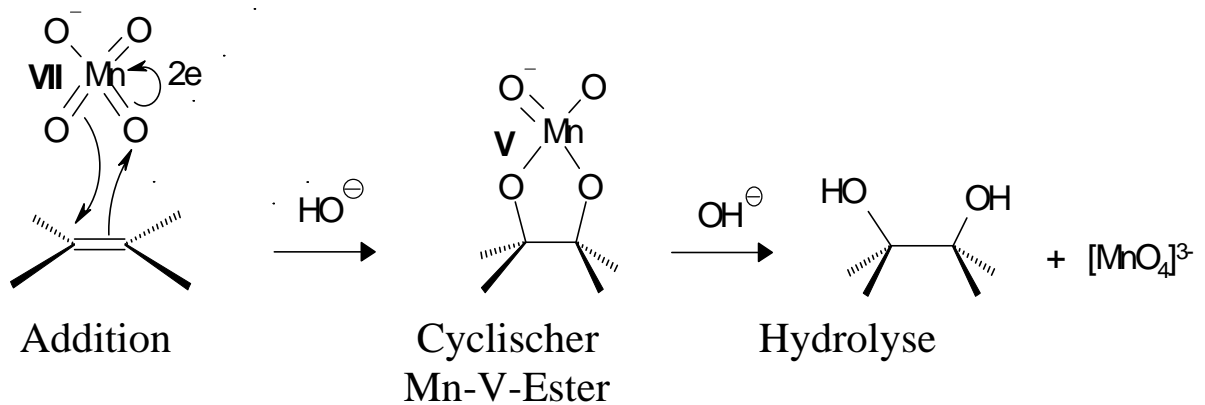
Kaliumpermanganat KMnO_4 in gepuffertem wässrigem, Aceton,
pH ca 8 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

Ausbeuten meist nur 30-50% wegen teilweiser Überoxidation

Beispiel:



Mechanismus: eine konzertierte Addition des Permanganat-Ions an die Doppelbindung:



Modernere Methode:

Verwendung von Osmiumtetroxid OsO_4 (achtwertiges Osmium!) statt KMnO_4 : bessere Ausbeuten, weniger Nebenreaktionen.

Dem hohen Preis und der Giftigkeit der Os-Verbindung kann durch eine katalytische Verfahrensweise in Gegenwart eines Hilfsoxidans begegnet werden.

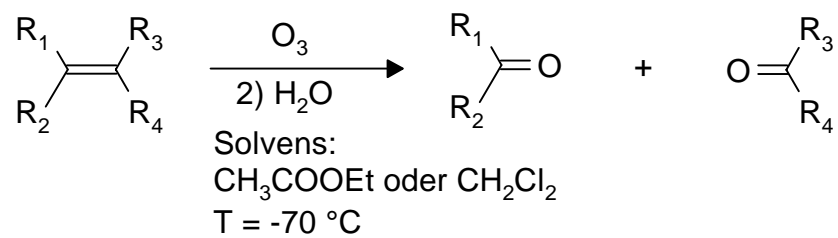
Mechanismus analog wie oben

Ozonolyse von Alkenen

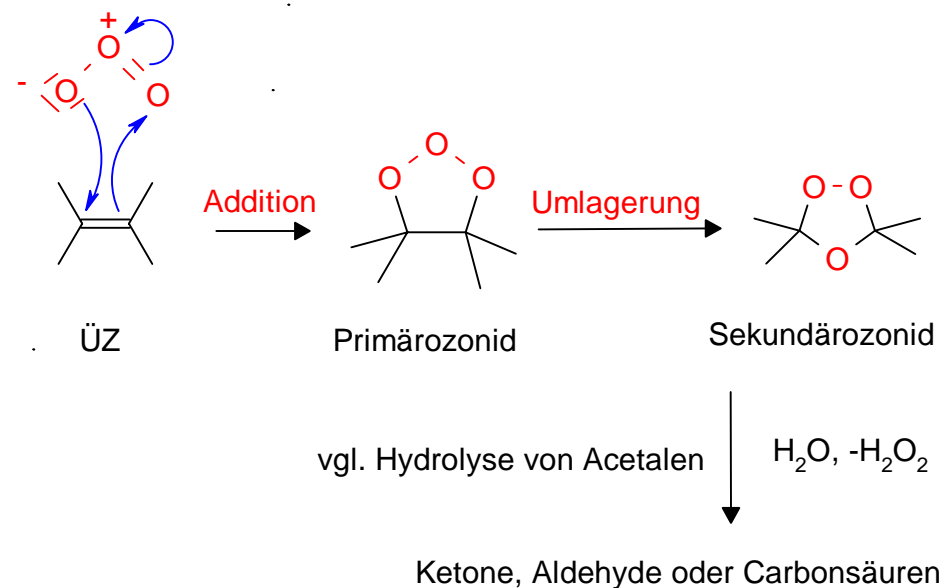
Ozon reagiert mit Alkenen unter Spaltung der Doppelbindung

(Ozon wird in einem Ozongenerator erzeugt indem man Sauerstoff einer stillen elektrischen Ladung unterwirft, man erhält ein ein Gemisch von ca. 15% O₃ und 85% O₂)

allgemeine Beschreibung einer Ozonolyse:



Mechanismus:



Anwendungen: Feststellung der Lage einer Doppelbindung im Molekül

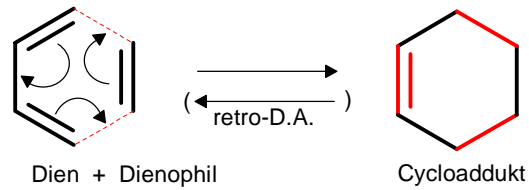
Synthese von Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren aus Alkenen

Bei Alkenen mit einem oder zwei H-Atomen an der Doppelbindung entstehen Aldehyde, die vom H₂O₂ teilweise zur Carbonsäure oxidiert werden. Um einheitliche Produkte zu erhalten setzt man bei der Aufarbeitung entweder ein Oxidationsmittel (-> Carbonsäure) oder ein Reduktionsmittel (-> Aldehyde) zu.

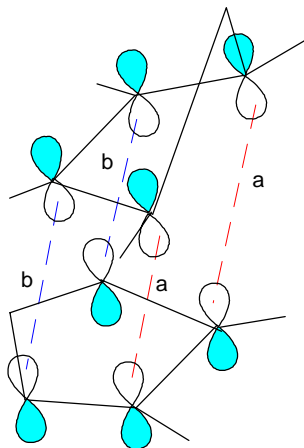
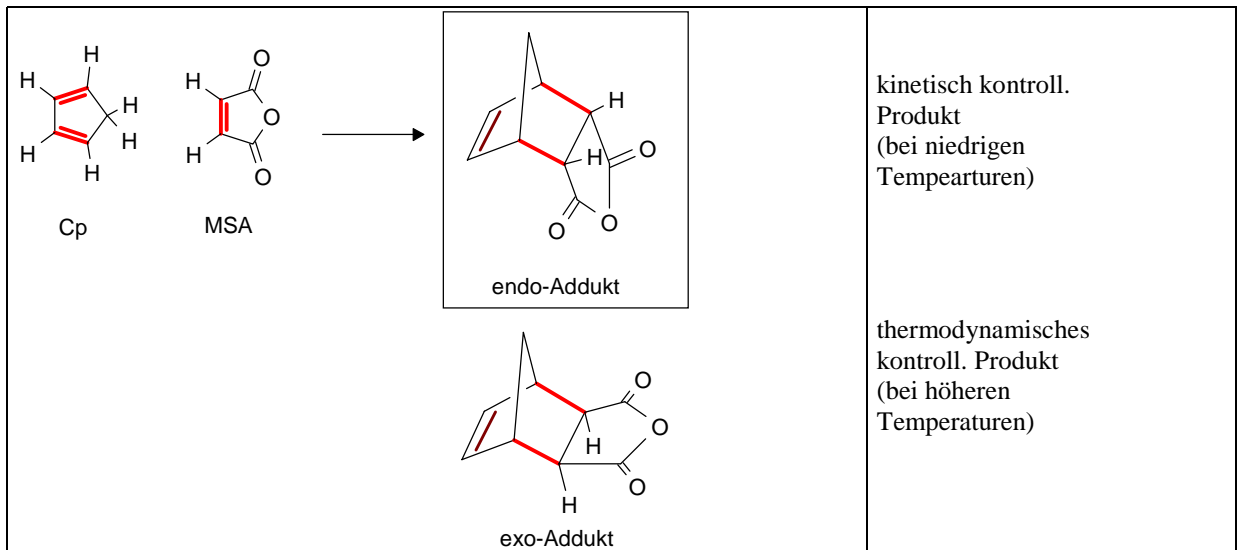
Diels-Alder-Cycloaddition

Reaktionsprinzip:

Elektrocyclische Reaktion, konzertierter Fluß der Elektronen (dabei synchrone Trennung und Bildung von Bindungen),
keine Zwischenstufen.



Standardbeispiel:
Cycloaddition von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid

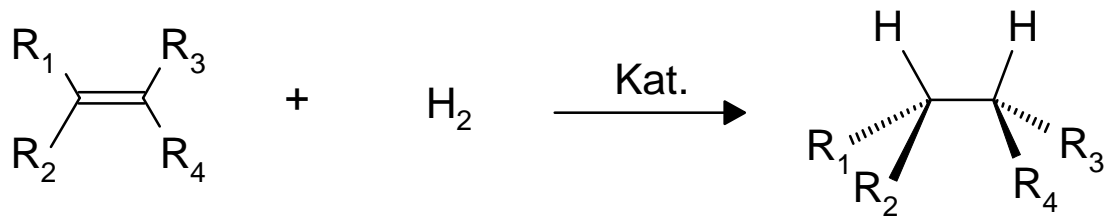


Übergangszustand für die Diels-Alder-Reaktion

a: bindungsbildende Wechselwirkung
b: sekundäre Orbitalwechselwirkung

Orbitalschema

Katalytische Hydrierung von Alkenen



stereospezifisch "cis" (*syn, suprafacial*)

Heterogene Katalyse: die Reaktion findet an der Oberfläche des fein verteilten Katalysators statt, wo das Alken und das H₂-Molekül adsorbiert sind.

Typische Katalysatormetalle sind: **Platin, Palladium, Rhodium**
Raney-Nickel

Raney-Nickel wird aus einer Al-Ni-Legierung (R.-Legierung) durch Herauslösen des Al-Anteils mit konz. NaOH (unter H₂-Entwicklung: $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 1.5 \text{H}_2$) jeweils frisch hergestellt.

Achtung: **Raney-Ni ist pyrophor, kann sich an Luft von selbst entzünden!**

Hydrierungen können oft (in speziellen Apparaturen) bei Normaldruck durchgeführt werden. Anwendung von **Druck** wirkt beschleunigend.

Zur Einführung von schwerem Wasserstoff kann man auch mit **D₂ katalytisch deuterieren**.

Die Hydrierung einer Doppelbindung ist (in aller Regel) exotherm mit ca. **30 Kcal (126 kJ)**. Die **Hydrierwärme** ist eine wichtige thermodynamische Größe.