

# Kapitel 5: Additionen an C-C-Mehrfachbindungen

## » Theorie, Konzepte, Mechanismus

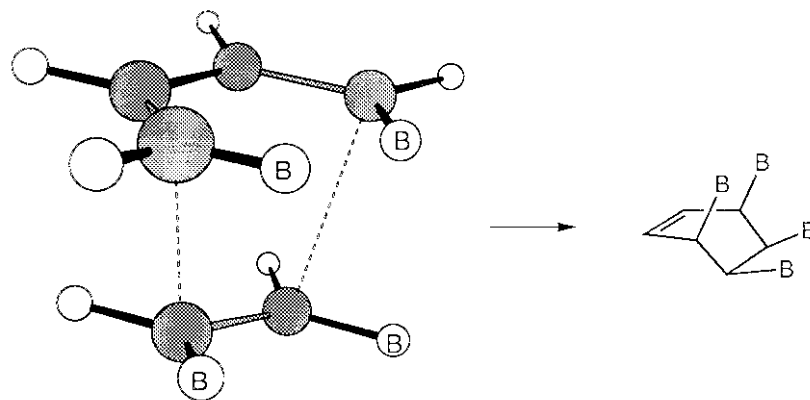
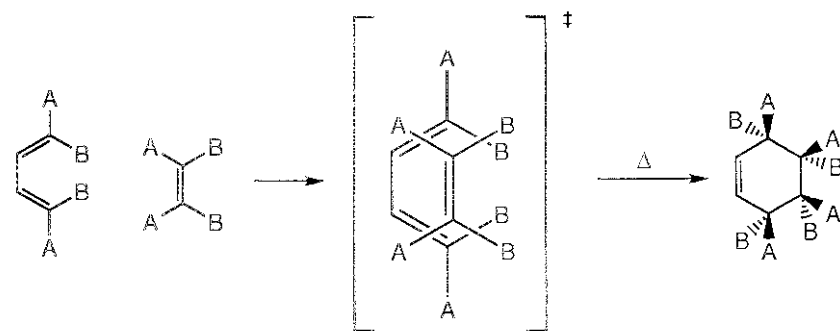
- **MO–Theorie:** elektrophile Addition (Brom/Olefin) und [2+4]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion)
- **Bromierung der Doppelbindung:** Mechanismus, Energetik, Regiochemie, Stereochemie, Substituenteneffekte
- **Diels-Alder Reaktion:** Mechanismus, Substituenteneffekte, Stereochemie
- **Reaktionstypen:** radikalische Addition, elektrophile Addition, nucleophile Addition, Cycloaddition, Übergangsmetallkatalysierte Addition, Polymerisation

## » Übungen und Beispiele

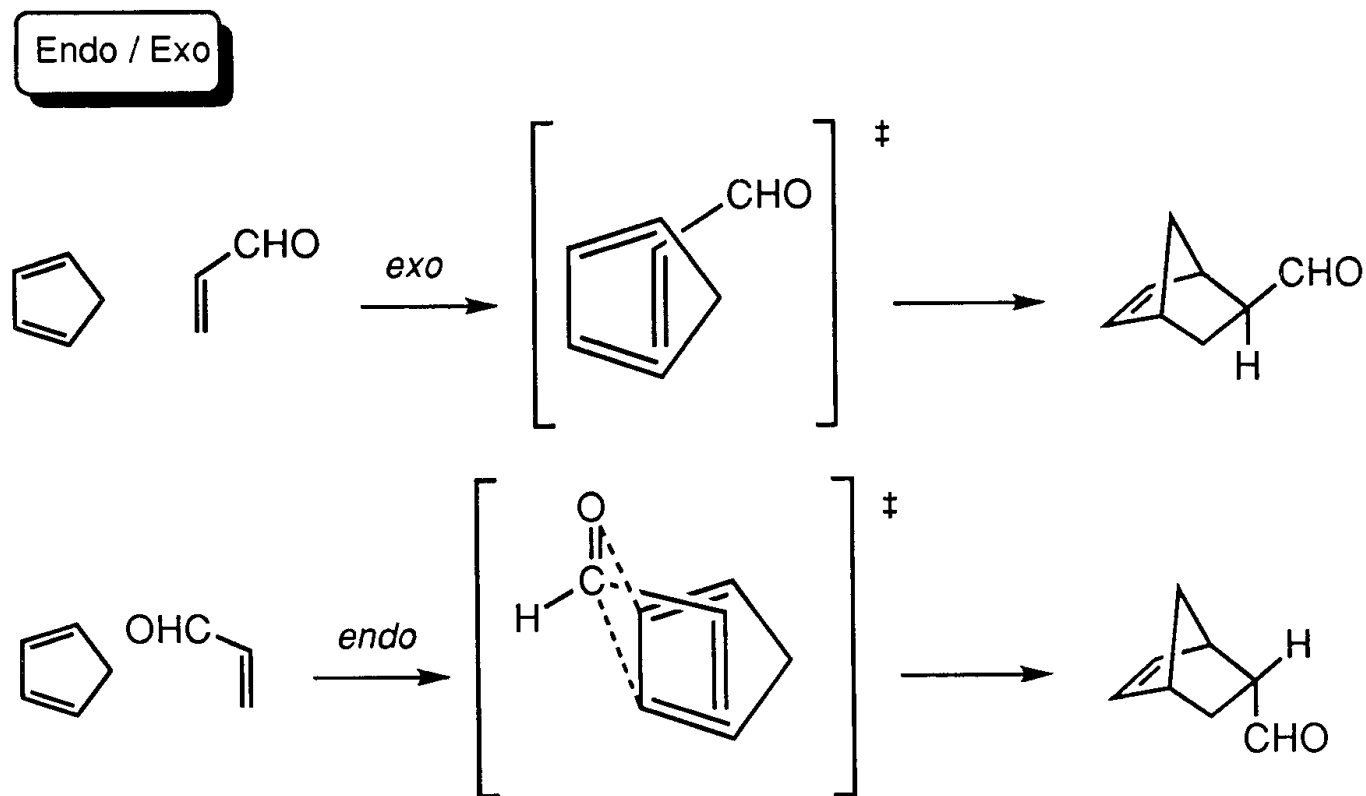
## Addition von Brom an Ölsäure [(Z)-9-Octadecensäure]

- Ölsäure kommt u.a. in Olivenöl und Fischtran vor, hat einen Schmelzpunkt von 13°C und liegt in der (Z)-Konfiguration vor
- Die Bromierung führt zum 9,10-Dibromderivat, das als Racemat [(9R/10R)/(9S/10S)] im Verhältnis 1:1 anfällt.

# Diels-Alder Reaction: General Aspects

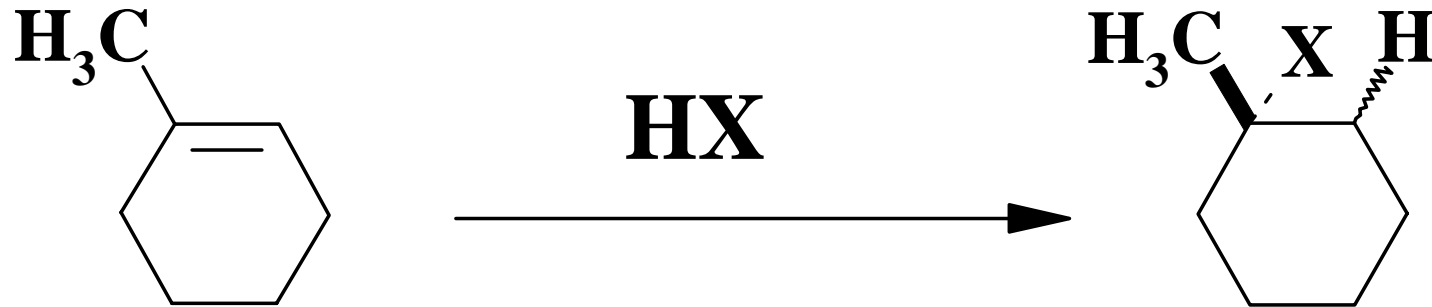


# Diels-Alder Reaction: Stereochemistry



# HX-Addition der olefinischen CC Bindungen - Regiochemie

## Markovnikov-Addition



**HX:** HJ (KJ/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), HBr, HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
H<sub>2</sub>O (H<sup>+</sup>)

**Säurestärke und Reaktivität (pK<sub>a</sub>):** HJ (-10) > HBr (-9) > HCl (-7)

---

## Anti- Markovnikov-Addition

$\Delta$  HBr/ROOH: radikalischer Mechanismus

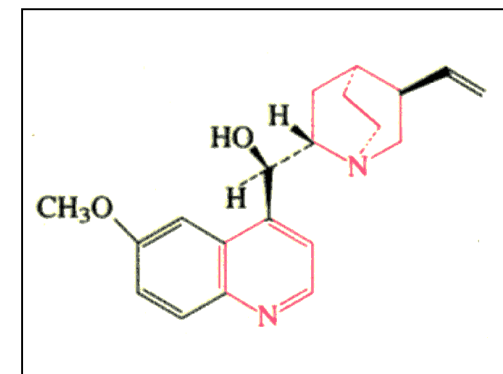
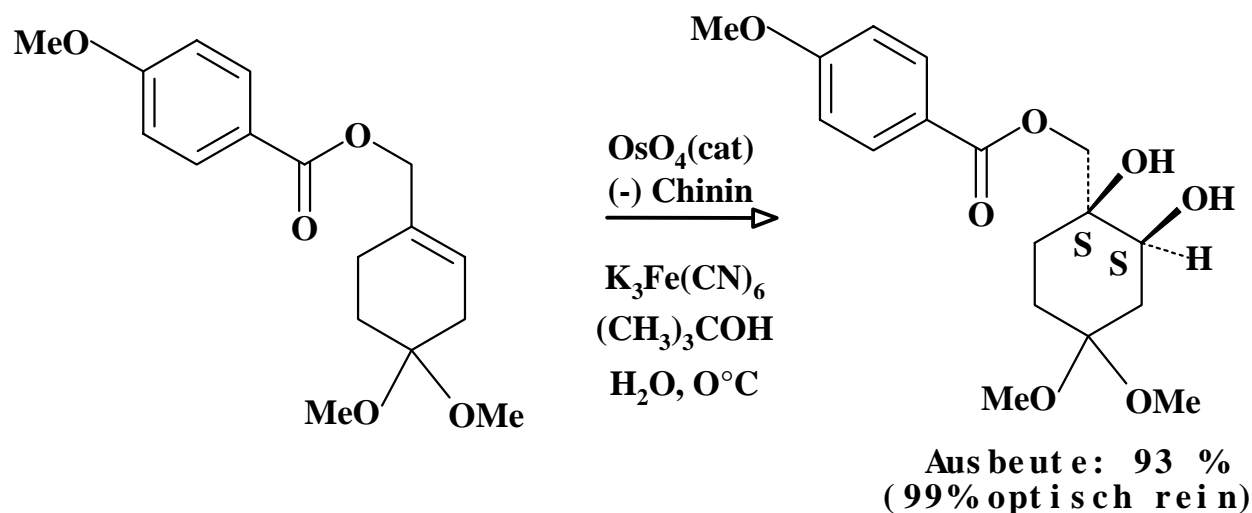
## Übungen und Beispiele: Teil 1

- » **Diastereoselektive trans-Addition (Onium-Zwischenstufe)**
  - **Reaktion von Brom mit Cholesterin: Stereospezifische Reaktion, kinetische und thermodynamische Kontrolle**
  - **Reaktion von Brom mit Fumarsäure: Stereospezifische Reaktion, Substituenteneffekte der elektrophilen Addition**
  - **Bildung von Halogenhydrinen (N-Bromsuccinimid/H<sub>2</sub>O)**
  - **Oxymercurierung/Demercurierung: Stereochemie**
- » **Reaktionen über Carbokation-Zwischenstufen verlaufen stereochemisch unkontrolliert ab.**
  - **Additionen über Carbenium-Ionen**
  - **Regiochemie der HX Addition: Markovnikov und anti-Markovnikov Addition**

## Übungen und Beispiele: Teil 2

- » **Stereoselektive cis-Additionen**
  - **Hydroborierung, Hydroborierung/Oxidation**
  - **Epoxidierung: Stereospezifische Darstellung von trans- 1,2-Diole**
  - **Stereospezifische Darstellung von cis- 1,2-Diole**
  - **Ozonolyse - Oxidative Spaltung der C=C-Bindung**
  - **katalytische Hydrierung**
- » **Additionsreaktionen konjugierter  $\pi$ - Systeme**
  - **Bromaddition an 1,3-Butadien**
  - **Diels-Alder Reaktion: Beispiele, Substituenteneffekte, Stereochemie, Regiochemie**

# Enantioselective Dihydroxylierung



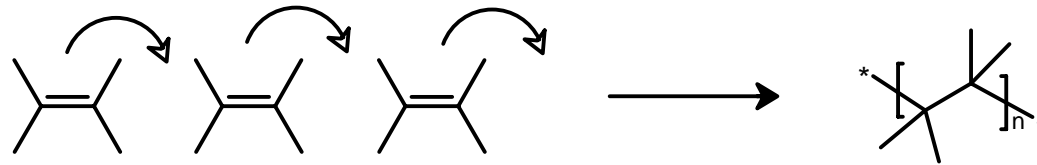
(-)-Chinin

- ✂ Osmiumtetroxid (hohe Toxizität) wird nur in katalytischen Mengen verwendet; Fe(III) ist das stöchiometrisch verwendete Oxidationsmittel, (-)-Chinin (ein Alkaloid) dient als chirales Hilfsreagenz.
- 📄 H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Angew. Chem. **2001**, 113, 2056-2075.

## Übungen und Beispiele: Teil 3

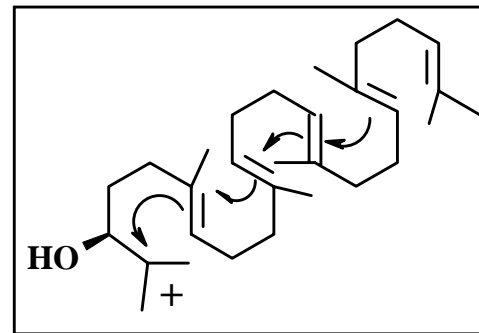
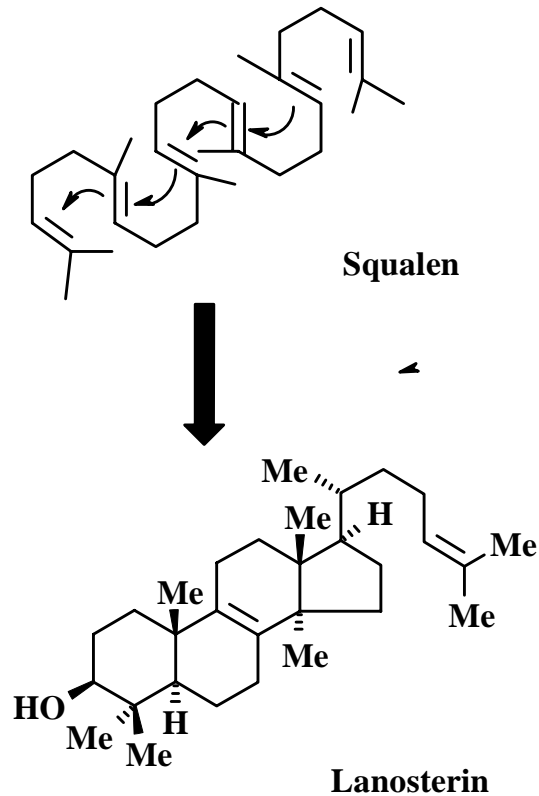
- » **Additionsreaktionen der Alkine**
- » **Polymerisation**
- » **Additionen von industrieller Bedeutung**
  - **Wacker-Prozess: Synthese von Acetaldehyd**
- » **Additionsreaktionen in der Biochemie**
  - **Hydratisierung von Fumarat zu Malat mit Fumarase als Enzym (Zitronensäurecyclus)**
  - **Enzymatische Fettsäuresynthese:  $\alpha,\beta$ -trans-Butenoyl-ACP (ACP: acyl-carrier protein)  $\rightarrow$  Butyryl-ACP, „H<sup>+</sup>/NADPH“**
  - **Natürliche Steroidsynthese: Squalen  $\rightarrow$  Squalenoxid  $\rightarrow$  Lanosterin**

# Polymerisation



- » **Kationische Polymerisation** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ )
- » **Radikalische Polymerisation** (Sauerstoff, Peroxide)
- » **Anionische Polymerisation** (Natriumamid, Butyllithium, Natrium)
- » **Metallkatalysierte Polymerisation** (Ziegler-Natta)
- » **Topics**
  - Stereochemie: isotaktische, ataktische, syndiotaktische Polymere
  - Buna-Herstellung, Quervernetzung (Vulkanisation)
  - Copolymere
- » **Kondensationspolymere**

# Steroidsynthese: kationische Addition



- » **Enzymatische Epoxidierung mit Sauerstoff**
- » **protoneninduzierte Ringöffnung des Oxiranringes**
- » **carbokation-induzierte, mehrstufige C-C-Verknüpfung**
- » **innermolekulare Verschiebung von Wasserstoff und Methylgruppen**