

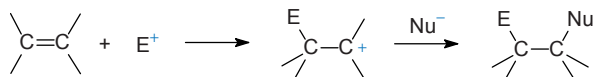
6 Additionen an Alkene und Alkine

Additionen sind die bei weitem wichtigsten Reaktionen ungesättigter Verbindungen, wobei man zwischen vier verschiedenen Mechanismen unterscheiden kann. Drei davon verlaufen **stufenweise**. Im ersten Schritt addiert ein Elektrophil, ein Nucleophil oder ein Radikal an ein Ende der Mehrfachbindung. Das hierbei gebildete Intermediat reagiert in einem zweiten Schritt zum Reaktionsprodukt ab. Prinzipiell können nach diesen Mechanismen auch cyclische Verbindungen aufgebaut werden. Im Gegensatz hierzu werden bei **konzertierten Cycloadditionen** beide Bindungen gleichzeitig gebildet. Solche Reaktionen nennt man **pericyclische Reaktionen**.

Prinzipiell besitzen **Alkene** (und Alkine) **zwei reaktive Zentren**. Zum einen die **Doppelbindung**, und zum anderen die benachbarte **allylische Position**. Diese ist vor allem für (radikalische) Substitutionsreaktionen aktiviert, so dass Reaktionen an dieser Position in Kap. 4.5.2 besprochen werden.

6.1 Elektrophile Additionen

Elektrophile Additionen an Doppel- und Dreifachbindungen laufen immer nach einem **zweistufigen Mechanismus** ab, bei dem im ersten Schritt ein Elektrophil (E) mit dem relativ gut polarisierbaren π -System wechselwirkt. Es kommt zur Umwandlung einer π -Bindung in eine σ -Bindung und zur Bildung eines Carbeniumions, welches nun mit einem Nucleophil (Nu) abreagiert.

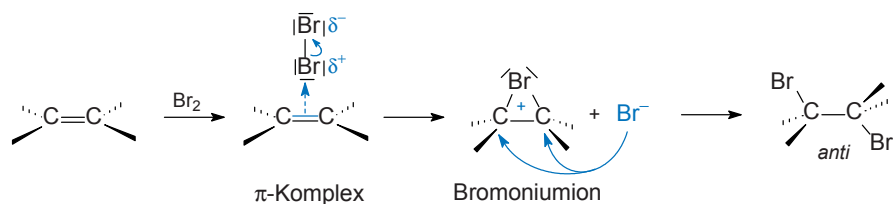


Das angreifende Elektrophil muss nicht unbedingt eine positive Ladung tragen, oft genügt das positivierte Ende eines Dipols oder induzierten Dipols, wobei das negativ geladene Gegenstück erst bei der Bindungsbildung abgespalten wird. Der zweite Schritt, die 'Rekombination' des Carbeniumions mit dem Nucleophil ist identisch mit dem zweiten Schritt der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion (s. Kap. 10.1).

6.1.1 Additionen symmetrischer Verbindungen

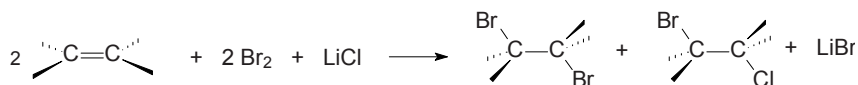
1. Halogenierung

Die **Bromierung** ist ein besonders interessantes Beispiel für eine elektrophile Addition. Das angreifende Elektrophil ist hierbei ein **neutrales Brommolekül**, welches mit der Doppelbindung einen sog. **π -Komplex** bildet. Hierdurch kommt es zu einer **Polarisierung der Br-Br-Bindung** und letztendlich zur Abspaltung eines Bromid-Ions. Das sich bildende Carbeniumion kann über ein freies Elektronenpaar am Brom stabilisiert werden. Es bildet sich ein **Bromoniumion**. Dieser Vorgang ist der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt**. Das **verbrückte Carbeniumion** kann nun von Nucleophilen im zweiten schnellen Reaktionsschritt angegriffen werden, aber **nur noch von der dem Brom gegenüber liegenden Seite**. Die Addition erfolgt **stereospezifisch anti**. Bei symmetrischen Alkenen ist der nucleophile Angriff an beiden Positionen gleich wahrscheinlich. Bei unsymmetrischen Alkenen erfolgt der Angriff des Nucleophils bevorzugt an der sterisch weniger gehinderten Position des Bromoniumions.

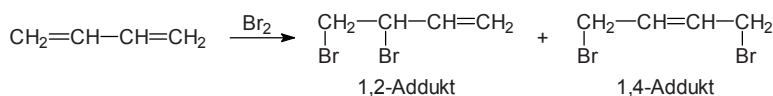


Dieser Mechanismus gilt prinzipiell auch für die anderen Halogenierungen, jedoch ist bei der **Chlorierung** das Chloratom zu klein um ein symmetrisch verbrücktes Chloroniumion zu bilden. Das Intermediat hat mehr den Charakter eines Carbeniumions, so dass der Angriff bevorzugt an dieser Position erfolgt, und der Angriff auch nicht mehr stereospezifisch sondern nur noch **stereoselektiv anti** erfolgt.

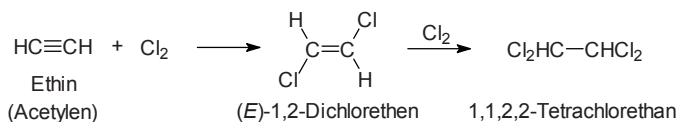
Bei Anwesenheit von anderen Nucleophilen im Reaktionsgemisch treten diese in den Endprodukten auf. Dies zeigt eindeutig, dass die Halogenierung **in zwei Stufen** abläuft.



Interessant verläuft auch die Addition an **konjugierte Diene** (s. Kap. 5.1.4). Hierbei bilden sich **Produktgemische aus 1,2- und 1,4-Additionsprodukt**. Grund hierfür ist die Mesomeriestabilisierung des primär gebildeten Carbeniumions (Allylkation).

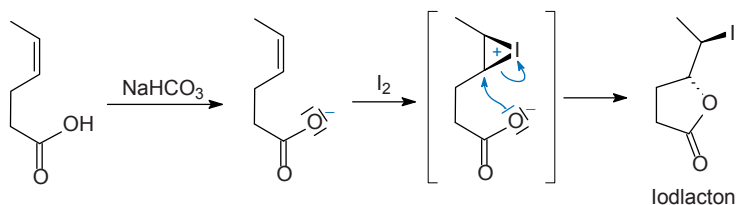


Die Addition von Chlor (oder Brom) an Ethin (Acetylen) führt stufenweise über (E)-1,2-Dichlorethen zum 1,1,2,2-Tetrachlorethan.



Enthält das Alken ein nucleophiles Zentrum, so kann dieser Angriff auch **intra-molekular** unter Bildung eines cyclischen Produkts erfolgen. Besonders günstig sind hierbei Reaktionen die zu Fünfringen führen.

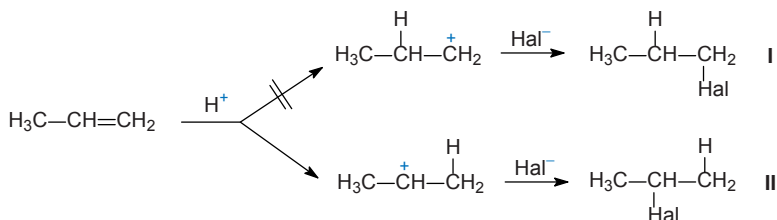
2. Iodlactonisierung: Durch Umsetzung von ungesättigten Carbonsäuren in Gegenwart von Base mit Iod erhält man stereospezifisch die entsprechenden *anti*-konfigurierten Iodlactone.



6.1.2 Additionen unsymmetrischer Verbindungen (Markownikow-Regel)

1. Addition von Halogenwasserstoff

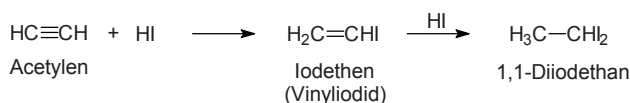
Bei der Addition einer unsymmetrischen Verbindung (z.B. H-Hal) an ein Alken können prinzipiell zwei Produkte (**I** und **II**) entstehen. Experimentell stellt man aber fest, dass ausschließlich Produkt **II** gebildet wird. Der Grund hierfür ist in der **relativen Stabilität der Carbeniumionen** zu suchen, die im ersten Reaktionsschritt gebildet werden. Da sekundäre Carbeniumionen stabiler sind als primäre (s.a Kap. 10.4.1), entsteht ausschließlich **II**.



Allgemein gilt: Bei der Addition einer unsymmetrischen Verbindung addiert sich der elektrophile Teil des Reagenz so, dass das **stabilste Carbeniumion** gebildet wird.

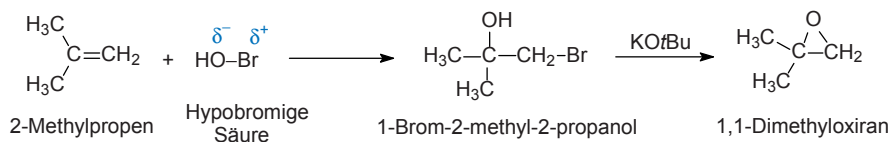
Regel von Markownikow: Für die häufig durchgeführten Additionen von Protonensäuren (HCl, HBr, etc.) gilt: Der Wasserstoff (H⁺) wandert an das C-Atom der Doppelbindung das die meisten H-Atome trägt: „**Wer hat, dem wird gegeben!**“

Wie die Halogenierung, so verläuft auch die **Addition von Halogenwasserstoff an Ethin** stufenweise. Zuerst bildet sich das entsprechende Vinylhalogenid, welches dann (nach Markownikow) in die geminale Dihalogenverbindung überführt wird.

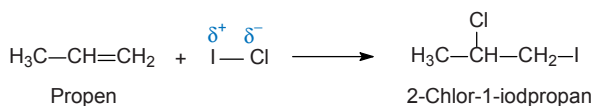


2. Addition von hypohalogenigen Säuren

Beachte, dass bei der Addition von HOCl und HOBr die Rolle der elektrophilen Spezies dem Halogen zukommt! **Das Halogen geht an das C-Atom mit der größeren Zahl von H-Atomen.** Deprotonierung der OH-Gruppe führt über eine intramolekulare S_N-Reaktion zur Bildung von Epoxiden (vgl. Kap. 6.1.3.2).

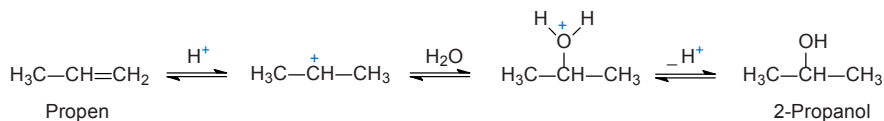


3. Addition von Interhalogenverbindungen

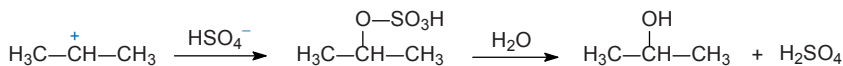


4. Die Addition von Wasser (Hydratisierung)

Wasser kann nur in Gegenwart einer Säure addiert werden, da H₂O selbst nicht elektrophil genug ist. Auch hier bildet sich das *Markownikow*-Produkt (vgl. Hydroborierung/Oxidation, Kap. 12.1.2.1.5).



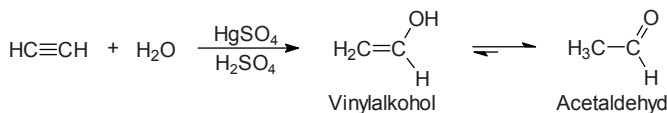
Es ist darauf zu achten, dass eine Säure verwendet wird, deren Anion möglichst wenig nucleophil ist, damit dieses nicht in Konkurrenz zum Wasser tritt, da sonst Produktgemische entstehen. Bei Verwendung von konz. H_2SO_4 als Katalysator bilden sich z.B. auch Alkylhydrogensulfate. Diese Schwefelsäureester werden jedoch in der Regel durch Wasser rasch hydrolysiert, weshalb Schwefelsäure sehr gerne verwendet wird.



Bei **längerkettigen Alkenen** kann es zu **Produktgemischen** kommen, da es auf der Stufe des Carbeniumions zu typischen Carbeniumion-Nebenreaktionen (Kap. 10.1.1) kommen kann. Neben **Wagner-Meerwein-Umlagerungen** müssen vor allem auch Eliminierungen (Rückreaktion der Protonierung) berücksichtigt werden, was letztendlich zu einer Wanderung der Doppelbindung führen kann.

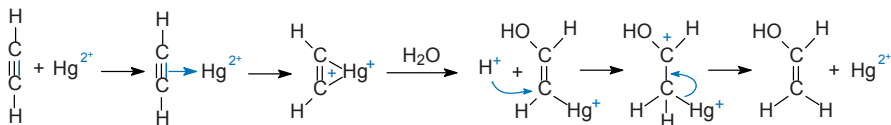
Die umgekehrte Reaktion, die Eliminierung von H_2O aus Alkoholen, dient zur Herstellung von Alkenen (Kap. 5.1.2).

Alkine sind gegenüber elektrophilen Reaktionen etwas **weniger reaktionsfähig** als Alkene. Daher gelingt eine sauer katalysierte Hydratisierung nicht ohne weiteres. Hier bedarf es eines **Katalysators**. In der Regel verwendet man **Quecksilbersalze**. Dabei bildet sich primär Vinylalkohol, der jedoch als solcher nicht stabil ist und sich in Acetaldehyd umwandelt (Keto-Enol-Tautomerie, Kap. 2.3).

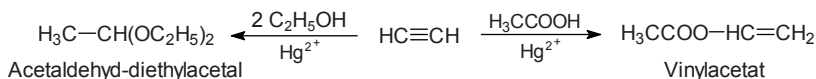


Zum Mechanismus der Reaktion:

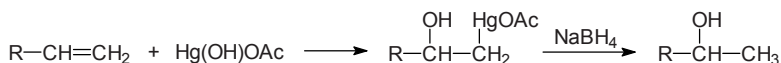
Das zugesetzte Quecksilbersalz wirkt als Lewis-Säure und koordiniert an das π -System (Lewis-Base, s. Kap. 2.5.3) des Alkins. Dabei kommt es zur Bildung eines cyclischen **Mercuriniumions** (vgl. Bromoniumion), welches nun vom Wasser angegriffen wird. Die gebildete Vinylquecksilber-Verbindung ist unter den sauren Reaktionsbedingungen nicht stabil, und wird zum gewünschten Vinylalkohol gespalten.



Analog lassen sich auch Alkohole und Carbonsäuren an Alkine addieren:



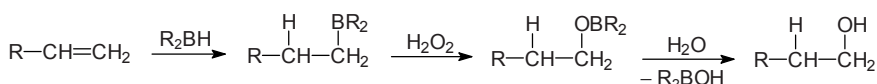
Oxymercurierung: Die Quecksilber-katalysierte Hydratisierung lässt sich auch mit Alkenen durchführen, das Quecksilber kann anschließend reduktiv entfernt werden. Auch hierbei wird das *Markownikow*-Produkt bevorzugt gebildet.



6.1.3 Stereospezifische *Syn*-Additionen

1. Hydroborierung

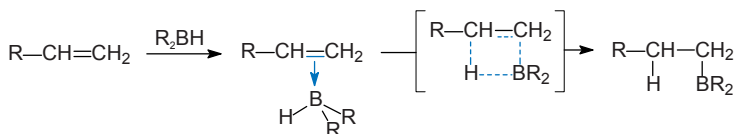
Im Gegensatz zur sauer katalysierten Hydratisierung und der Oxymercurierung ist die **Hydroborierung** (für R_2BH wird häufig BH_3 eingesetzt) **mit anschließender H_2O_2 -Oxidation** und Hydrolyse formal eine ***anti*-Markownikow-Addition** von Wasser:



Diese Methode zur **Herstellung primärer Alkohole** verläuft als ***syn*-Addition** eines Bor-Derivates an ein Alken. Das Additionsprodukt wird dann mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ oxidiert und zum Alkohol hydrolysiert. Geht man von BH_3 aus, so lassen sich alle drei H-Atome übertragen.

Zum Mechanismus der Reaktion:

Analog zu den Quecksilbersalzen wirken auch Borane als Lewis-Säuren und koordinieren an das π -System des Alkens. Die Doppelbindung wechselwirkt dabei mit dem leeren p-Orbital des Bors. Danach wird der Wasserstoff über einen Vier-Zentren-Übergangszustand auf das eine C-Atom, das B auf das andere der Doppelbindung übertragen. **Die Hydroborierung verläuft daher *syn-stereospezifisch*.**

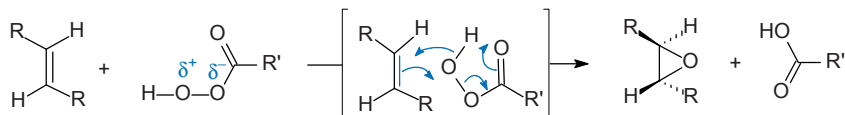


Die Reaktion erfolgt nicht nur stereo- sondern auch regioselektiv. Das Boratom addiert sich bevorzugt an das sterisch weniger gehinderte Ende der Doppelbindung. Die Selektivität wird umso größer, je größer die Reste R sind.

2. Epoxidierung

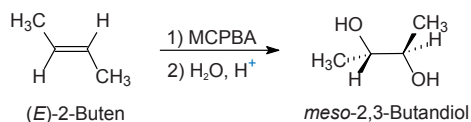
Prileschajew-Oxidation: Persäuren ($\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{OOH}$) oxidieren Alkene **stereospezifisch** zu **Epoxiden (Oxirane)** (vgl. Kap. 6.1.2), deren Dreiring anschließend z.B. im sauren Medium zu einem 1,2-Diol hydrolysiert werden kann.

Formal lässt sich auch für diese Reaktion ein **cyclischer Übergangszustand** formulieren, in dem das π -System des Alkens am elektrophilen Sauerstoffatom der Persäure angreift. Besonders gerne wird *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) verwendet.



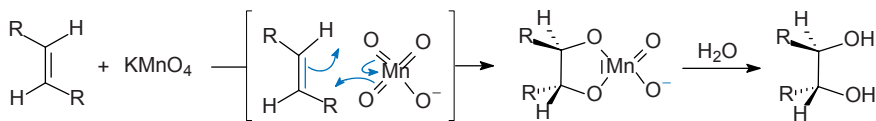
Der elektrophile Charakter der Reaktion zeigt sich auch im Reaktionsverhalten substituierter Alkene: **Je elektronreicher ein Alken, desto schneller erfolgt die Epoxidierung.** Tetrasubstituierte Alkene werden daher am schnellsten umgesetzt.

Die Behandlung von Epoxiden mit Wasser in Gegenwart von Säure führt zur Bildung von Diolen, wobei das Wasser am protonierten Epoxid von der Rückseite angreift. Es handelt sich also letztendlich um eine ***anti*-Dihydroxylierung** eines Alkens. Aus (*E*)-2-Buten erhält man auf diese Weise selektiv *meso*-2,3-Butandiol.



3. *Cis*-Dihydroxylierung

Alkene können in schwach **alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung** auch zu Diolen oxidiert werden, wobei zunächst in einer *syn*-Addition cyclische Mangan(V)-Ester entstehen, die anschließend hydrolysiert werden. Diese Reaktion dient auch zum Nachweis von Doppelbindungen (**Baeyer-Probe**).



Dieser electrocyclische Prozess verläuft analog auch mit **Osmiumtetroxid** (OsO_4). OsO_4 ist zwar giftig und sehr teuer, jedoch gelingt diese Reaktion bereits mit katalytischen Mengen an OsO_4 , wenn man ein Oxidationsmittel (z.B. H_2O_2) zugibt, welches das bei der Reaktion gebildete Os(VI) zu Os(VIII) reoxidiert. Diese Reaktion verläuft sauberer als die Oxidation mit KMnO_4 und wird daher heute bevorzugt angewendet.

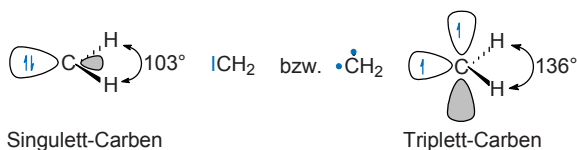
6.2 Cycloadditionen

Cycloadditionen sind ringbildende Additionsreaktionen, bei denen **die Summenformel des Produkts (Cycloaddukt) der Summe der Summenformeln der Edukte entspricht**. Wie die zuletzt besprochenen Beispiele, so verlaufen **alle einstufigen Cycloadditionen *cis*-stereospezifisch**. Cycloadditionen werden vor allem zum Aufbau von drei- bis sechsgliedrigen Ringen verwendet.

6.2.1 [2+1]-Cycloadditionen

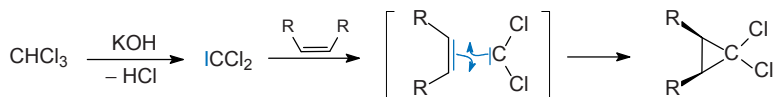
1. Addition von Carbenen

Carbene sind sehr reaktionsfähige Verbindungen mit einem **Elektronensextett an einem zweibindigen Kohlenstoff**. Man unterscheidet zwischen **Singulett-Carbenen**, bei denen die freien Elektronen am C gepaart sind, und **Triplett-Carbenen**, welche als Diradikal aufgefasst werden können. **Nur Additionen von Singulett-Carbenen verlaufen stereoselektiv *cis*** (einstufige Reaktion), bei Triplett-Carbenen können Rotationen der **radikalischen Zwischenstufen** auftreten (s.a. Radikalische Additionen, Kap. 6.4).



Der **Grundzustand des Methylens (CH_2) ist das Triplett-Carben**, das Singulett-Carben der erste angeregte Zustand. Einige **Halogencarbene** liegen jedoch im **Singulett-Grundzustand** vor.

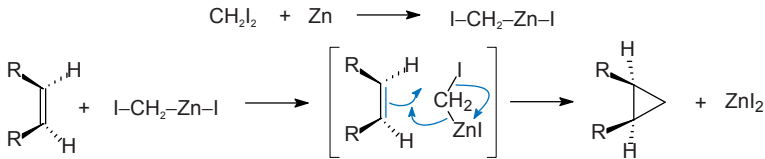
Dichlorcarbene lassen sich sehr leicht aus Chloroform im basischen Milieu erzeugen. Führt man diese Reaktion in Gegenwart von Alkenen durch, so erhält man stereospezifisch *cis*-substituierte Cyclopropane.



2. Simmons-Smith-Reaktion

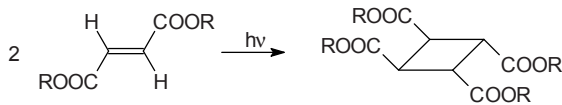
Die **Simmons-Smith-Cyclopropanierung** liefert ebenfalls **stereospezifisch halogenfreie Cyclopropane**, ist jedoch im strengen Sinne keine Cycloaddition, da ein Teil des Reagenzes nicht in das Produkt eingebaut wird. Sie ist ansonsten der Carbenaddition vergleichbar und wird daher hier behandelt.

Das **Simmons-Smith-Reagenz** erhält man durch Umsetzung von Diiodmethan mit aktiviertem Zink. Dabei bildet sich wahrscheinlich Iodmethylzinkiodid, ein metallorganisches Reagenz (s. Kap. 15.4.7), welches dann mit dem Alken reagiert.



6.2.2 [2+2]-Cycloadditionen

Obgleich Alkene normalerweise beim Erhitzen keine Cycloadditionen eingehen, tun sie dies beim Bestrahlen, wobei Cyclobutanderivate gebildet werden (s. Kap. 3.2.2).

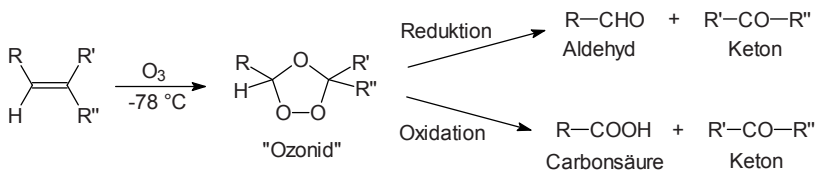


6.2.3 [3+2]-Cycloadditionen

Unter diese Rubrik fallen die so genannten 1,3-dipolaren Cycloadditionen

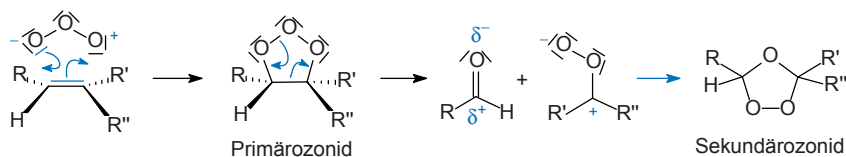
1. Ozonolyse

Durch Anlagerung von **Ozon**, O_3 , an eine Doppelbindung entstehen **explosive Ozonide**, deren Reduktion (Zn/Essigsäure oder katalytische Hydrierung) **zwei** Carbonylverbindungen liefert, die sich leicht isolieren und identifizieren lassen. Die Ozonolyse wird daher oft bei der Strukturaufklärung von Naturstoffen verwendet. Eine Reduktion mit stärkeren Reduktionsmitteln (z.B. NaBH_4) ergibt die entsprechenden Alkohole. Oxidative Aufarbeitung (z.B. mit H_2O_2) führt zu den entsprechenden Carbonsäuren, sofern eine Oxidation der Carbonylverbindung möglich ist.



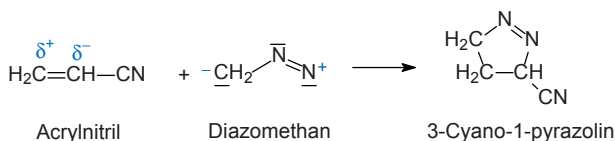
Zum Mechanismus der Reaktion:

Die Bildung der Ozonide lässt sich zwanglos als eine Reaktionsabfolge über **zwei 1,3-dipolare Cycloadditionen** erklären. Dabei addiert O_3 als 1,3-Dipol in einer **stereospezifischen syn-Addition** an die Doppelbindung. Das dabei gebildete **Primärozonid** ist nicht stabil und zerfällt in eine polare Carbonylverbindung und einen weiteren Dipol. Entsprechend der Polarität dieser beiden Fragmente kommt es zu einer zweiten 1,3-dipolaren Cycloaddition und der Bildung des **Sekundärozonids**.



2. Addition von Diazoverbindungen

Neben Ozon können auch andere Dipole wie etwa Diazoverbindungen (s. Kap. 14.5) in Cycloadditionen eingesetzt werden. Diese Reaktionen sind vor allem wichtig für die Synthese von heterocyclischen Verbindungen (Kap. 22). Erfolgt die Addition an ein polarisiertes Alken, lässt sich die Additionsrichtung gut vorhersagen. So erhält man bei der Umsetzung von Acrylnitril mit Diazomethan ein Δ^1 -Pyrazolin. Thermische Zersetzung solcher Pyrazoline führt unter Stickstoffabspaltung zu Cyclopropanderivaten (vgl. Kap. 6.2.1).

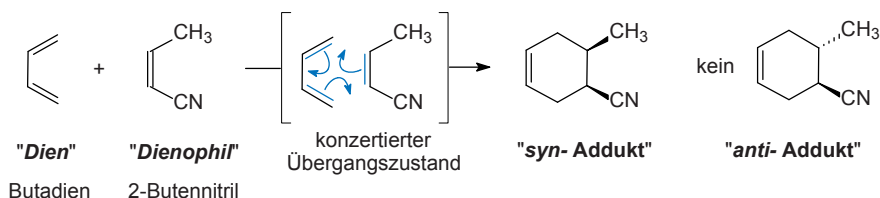


6.2.4 [4+2]-Cycloadditionen

Diels-Alder Reaktionen

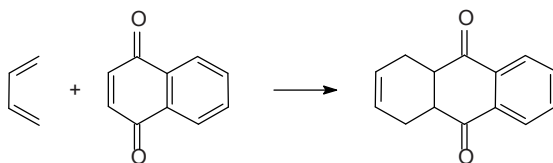
Eine für 1,3-Diene charakteristische 1,4-Addition ist die **Diels-Alder-Reaktion**. Diese Cycloaddition erfolgt **streng stereospezifisch** mit einem möglichst elektronenarmen Alken als sog. **Dienophil**. **Die Reaktion verläuft konzertiert (Synchronreaktion) und es werden keine Zwischenstufen durchlaufen.** Dabei entsteht nur das Produkt einer **syn-Addition**.

Beispiel:

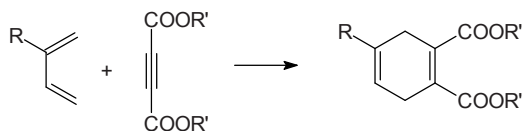


Man kann so in einem Reaktionsschritt einen Sechsring aufbauen, wobei zwei π -Bindungen gelöst und zwei neue σ -Bindungen geknüpft werden. Daher findet diese Reaktion sehr häufig Anwendung in der Naturstoffsynthese.

Die Diels-Alder-Reaktion lässt sich auch mit Chinonen (s. Kap. 16) durchführen. Aus 1,4 Naphthochinon und Butadien erhält man so technisch Anthrachinon:



Verwendet man elektronenarme Alkine als Dienophile, so gelangt man zu substituierten 1,4-Cyclohexadienen. (s.a. *Birch-Reduktion*, Kap. 7.6.1.2).



Selektivität bei Diels-Alder-Reaktionen

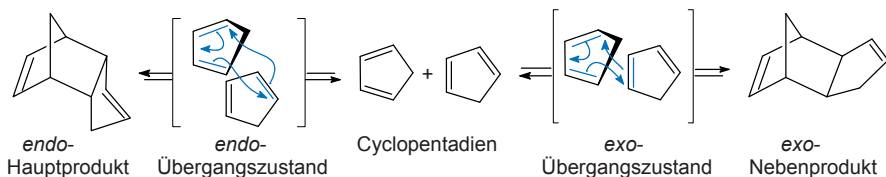
Bei Diels-Alder-Reaktionen muss man zwischen zwei Arten von Selektivitäten unterscheiden:

a) Stereoselektivität: Die Reaktionspartner können sich einander von verschiedenen Seiten nähern. Dabei kann ein *exo*- oder *endo*-Produkt gebildet werden.

Definition: „*endo*“ (griechisch: ἐνδον = innen, innerhalb) besagt, dass in bi- und höhercyclischen Verbindungen funktionelle Gruppen oder Moleküle **einander zugekehrt** oder **ins Innere eines Ringsystems** gerichtet sind.

„*exo*“ (griechisch: ἔξω = außen, außerhalb, nach außen) ist das Gegenteil von „*endo*“.

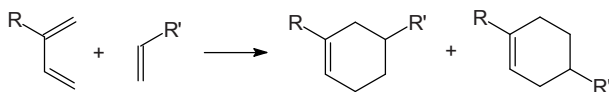
Beispiel: Dimerisierung von Cyclopentadien



Dieses Beispiel zeigt, dass Diene auch mit einer Doppelbindung als Dienophil reagieren können. Im Falle des Cyclopentadiens erfolgt die Dimerisierung bereits bei Raumtemperatur, wobei unter diesen milden Bedingungen das **kinetisch kontrollierte endo-Produkt** bevorzugt gebildet wird. Das **thermodynamisch stabilere exo-Produkt** (geringere sterische Hinderung) entsteht bevorzugt bei höheren Temperaturen. Die kinetische Bevorzugung des *endo*-Produkts resultiert aus **sekundären Orbitalwechselwirkungen**, wobei die „unbeteiligte Doppelbindung“ des ‚unteren Cyclopentadiens‘ mit dem π -System des ‚darüberliegenden‘ wechselwirkt.

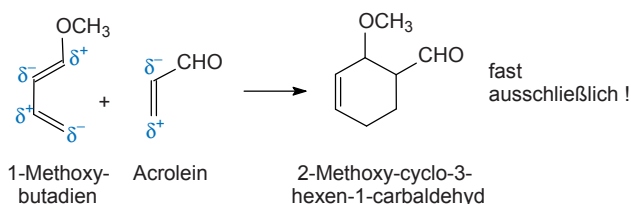
Dieses Beispiel zeigt auch, dass solche Cycloadditionen auch reversibel verlaufen können. So setzt beim Erhitzen des Dimers eine **Retro-Diels-Alder-Reaktion** ein, und das Cyclopentadien kann so durch einfache Destillation gewonnen werden.

b) Regioselektivität: Bei unsymmetrisch substituierten Dienen und Dienophilen muss man zudem mit dem Auftreten von Regioisomeren rechnen.



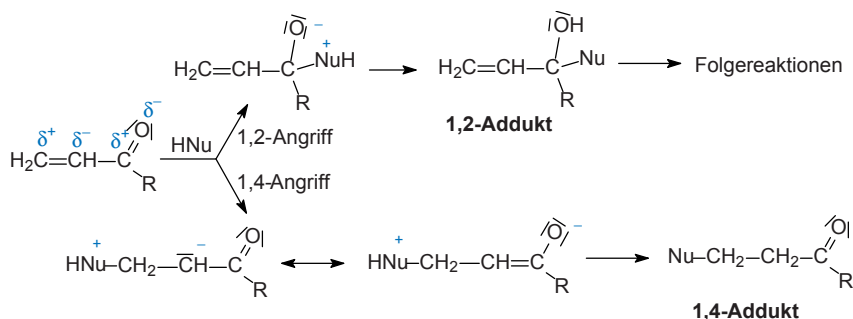
Daher sollte man darauf achten, dass immer eine der beiden Komponenten symmetrisch gebaut ist. Besonders gerne verwendet man daher Butadien und Cyclopentadien als Dien, Fumarsäureester und Maleinsäureanhydrid als Dienophil.

Bei polaren Substraten lässt sich aufgrund der Ladungsverteilung das bevorzugte Produkt ganz gut vorhersagen:



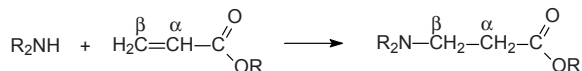
6.3 Nucleophile Additionen

Die Doppelbindung kann auch nucleophil angegriffen werden, falls elektronenziehende Substituenten vorhanden sind (z.B. -COR, -COOR, -CN, -NO₂). Hierunter fallen z.B. auch die Verbindungen, die bei Diels-Alder-Reaktionen als Dienophile in Betracht kommen. Der Angriff erfolgt hierbei am positivierten Ende der Doppelbindung. Bei α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (s. Kap. 16.3.8) spricht man von einer 1,4-Addition. Der Angriff kann auch direkt an der Carbonylgruppe erfolgen (1,2-Addition), diese Reaktionen werden jedoch bei den Carbonylverbindungen besprochen (Kap. 17 und 20).



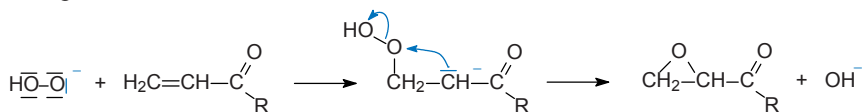
6.3.1 Nucleophile Additionen von Aminen

Ammoniak und Amine addieren relativ glatt an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile. Durch Addition an Acrylsäureester erhält man β -Aminosäurederivate:



6.3.2 Nucleophile Epoxidierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (*Scheffer-Weitz-Epoxidierung*)

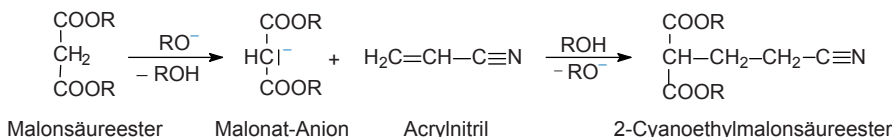
H_2O_2 addiert sich in Gegenwart katalytischer Mengen an Base ebenfalls an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen. Das eigentlich angreifende Teilchen ist hierbei HOO^- . Das intermediär gebildete Anion reagiert unter Abspaltung von OH^- zum Epoxid.



6.3.3 Michael-Additionen

Handelt es sich bei dem angreifenden Nucleophil um ein Carbanion, wird die Additionsreaktion als **Michael-Addition** bezeichnet. Vor allem Umsetzungen von CH-aciden Verbindungen (siehe Kap. 20.2.2.4) wie Nitromethan oder Malonsäureestern sind hierbei von Bedeutung. Auch hier gilt es zu beachten, dass der Angriff an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen auch am Carbonyl-C erfolgen kann.

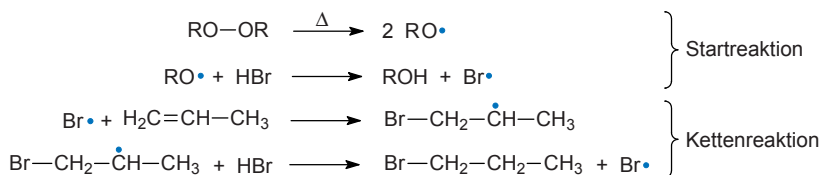
Beispiel:



6.4 Radikalische Additionen

Bromwasserstoff lässt sich außer über eine elektrophile Addition auch radikalische an Alkene addieren, wobei die radikalische Reaktion die schnellere ist. **Hierbei gilt die Markownikow-Regel nicht**, es entsteht das regioisomere Produkt. So bildet sich bei der Reaktion von Propen mit HBr in Gegenwart von Peroxiden 1-Brompropan. Der Grund hierfür ist in der **höheren Stabilität des gebildeten sekundären Alkylradikals** zu suchen (s.a. Kap. 4.2). Dieses Phänomen, die Addition nach **anti-Markownikow**, wird oft auch als **Peroxid-Effekt** bezeichnet.

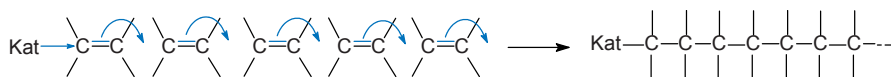
Zum Verlauf von radikalischen Reaktionen s. Kap. 4.



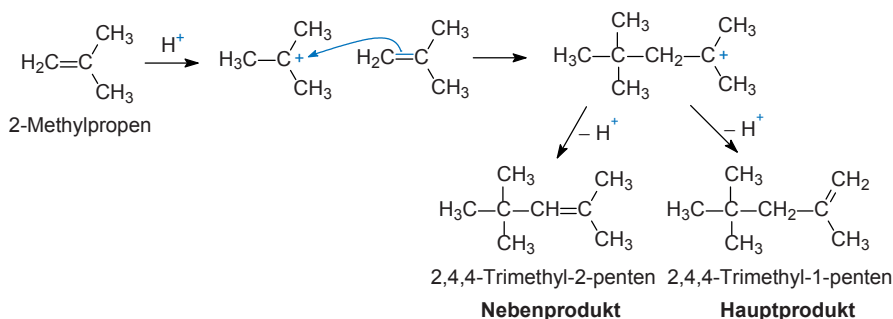
Die Addition von HBr verläuft sehr gut, da beide Schritte der Reaktionskette exotherm sind. Weniger gut verlaufen Additionen von HCl und HI. Bei der HCl-Addition ist der 2. Schritt, die Spaltung der starken H-Cl-Bindung endotherm, bei der HI-Addition der erste Schritt. Man verdeutliche sich dies anhand der Bindungsdissoziationsenergien (s. Innenseite des Rückumschlags).

6.5 Di-, Oligo- und Polymerisationen, Dominoreaktionen

Die bisher beschriebenen Arten von Additionsreaktionen können auch verwendet werden um Alkene mit sich selbst umzusetzen. Dabei addiert ein Katalysator (Kat) an ein Alken, dieses an ein nächstes, usw. Es bilden sich zuerst Dimere, dann Trimere, Oligomere und schließlich Polymere (s. Kap. 37, Kunststoffe).

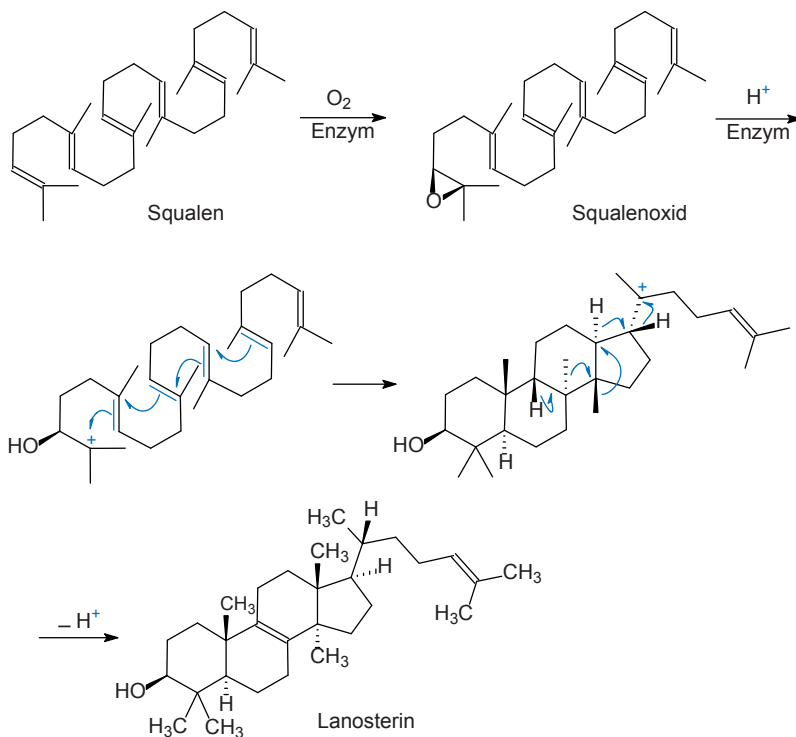


Als Katalysatoren können sowohl elektrophile Teilchen (z.B. H^+), Nucleophile (z.B. Carbanionen) als auch Radikale (z.B. $\text{RO}\cdot$) verwendet werden. So lässt sich z.B. 2-Methylpropen im Säuren leicht dimerisieren, wobei zwei regioisomere Alkene gebildet werden können, je nachdem welches Proton abgespalten wird.



Ähnliche Reaktionen laufen auch in der Natur ab, z.B. bei der **Bildung von Steroiden** aus mehrfach ungesättigten Verbindungen. Dabei handelt es sich zwar nicht um Di- oder Oligomerisierungen, weil nicht verschiedene Teilchen miteinander reagieren, sondern der Angriff intramolekular erfolgt; mechanistisch gesehen verlaufen sie aber analog. Auch hier kommt es z.B. unter Säurekatalyse zur Addition eines Alkens an ein anderes.

So wird z.B. das Sesquiterpen (s. Kap. 32.2.4) Squalen an einer endständigen Doppelbindung enzymatisch zum Squalenoxid epoxidiert. In Gegenwart von Säure bildet dieses, nach Protonierung am Epoxidsauerstoff, ein gut stabilisiertes Carbeniumion, das mit der benachbarten Doppelbindung reagiert (der Übersichtlichkeit halber sind die Methylgruppen im Schema nur als Striche dargestellt, im Endprodukt sind sie jedoch ausgeschrieben). Unter Cyclisierung entsteht wiederum ein *tert.* Carbeniumion, welches erneut von einer benachbarten Doppelbindung angegriffen wird, usw. Anschließend finden noch einige *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen statt, unter Bildung des Lanosterins.



Wie mit einem “Reißverschluss” erfolgt so die Cyclisierung der linearen Vorstufe Squalen zum tetracyclischen Grundgerüst der Steroide.

Reaktionen, welche wie diese aus **mehreren hintereinander ablaufenden Einzelschritten** bestehen, bezeichnet man als **Dominoreaktionen** (sequentielle Reaktionen). Manchmal findet man hierfür auch den Begriff **Tandemreaktionen**.

Organische Chemie

Chemie-Basiswissen II

Latscha, H.P.; Kazmaier, U.; Klein, H.

2008, XXV, 622 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-77106-7