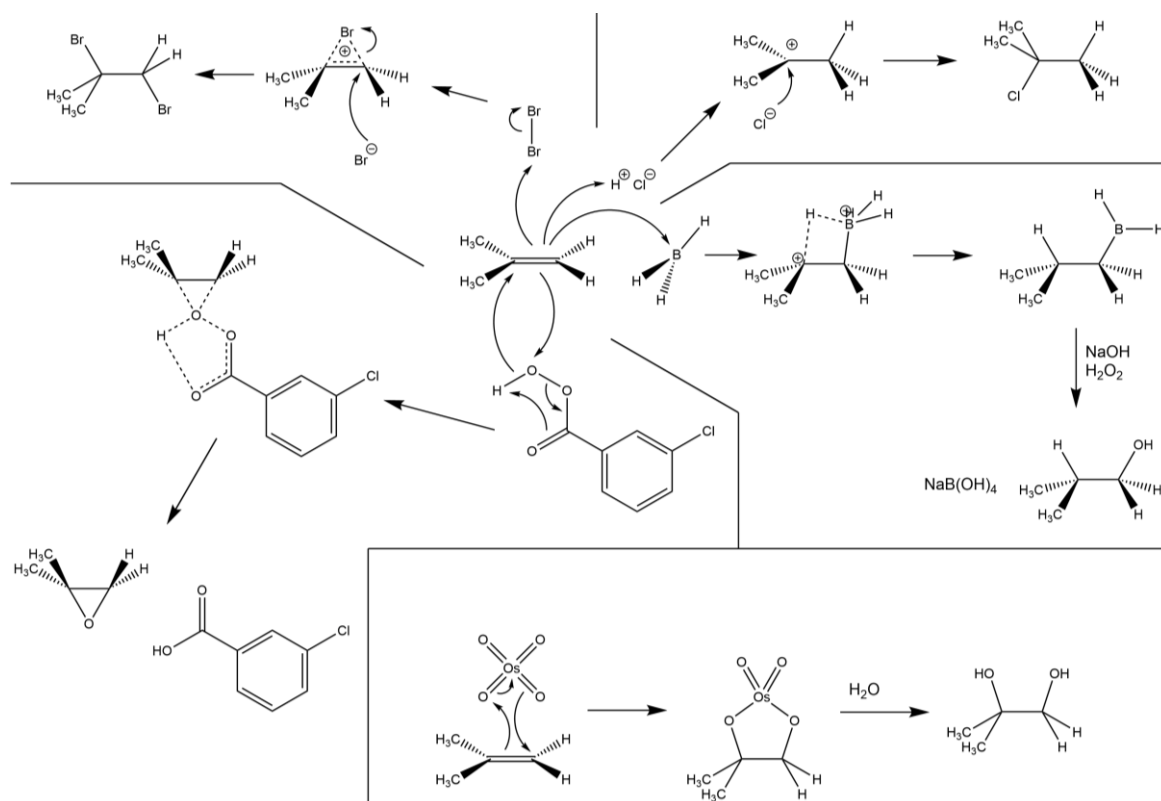


Addition an Doppelbindungen (Umkehrreaktion der Eliminierung)

Die Umkehrreaktion der Eliminierung ist die Additionsreaktion. Dabei greift im ersten Schritt **immer** die Doppelbindung ein Elektrophil (Also ein Teilchen mit Elektronenmangel) an:



Falls dabei ein klassisches Carbeniumion entsteht (z.B. mit HCl oder BH_3), entsteht bevorzugt das stabilere der beiden Möglichkeiten.

Folgereaktionen mit anderen Teilchen wie der Angriff eines Nukleophils (z.B. mit HCl oder Br_2) passieren aus sterischen Gründen immer von der Rückseite, somit ist es eine anti-Addition.

Folgereaktionen mit sich selbst (z.B. mit BH_3 oder OsO_4) passieren aus sterischen Gründen immer von der gleichen Seite, somit ist es eine syn-Addition.

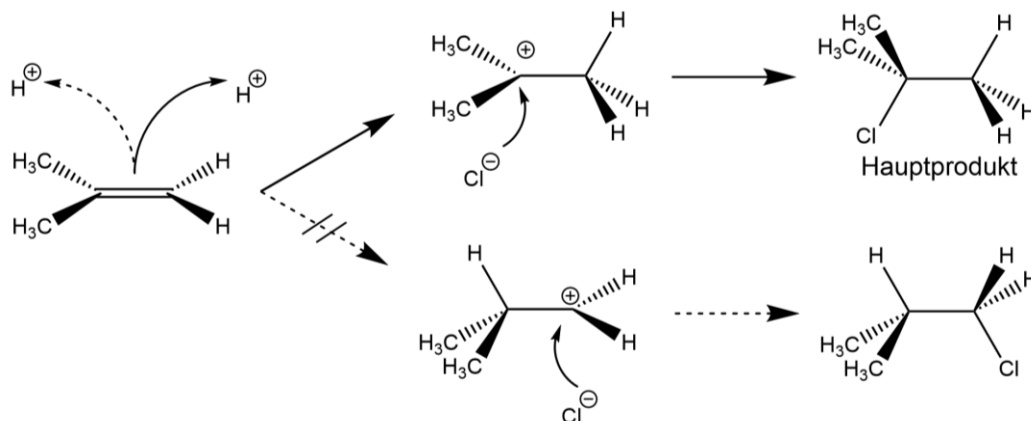
Entsteht ein chirales Zentrum am Kohlenstoffatom, so entsteht (im Rahmen dieser Vorlesung) stets ein Racemat, da die Doppelbindung mal von oben und mal von unten angreifen kann.

Reaktion	Reagenzien
Addition von Säurehalogeniden oder von Wasser	HCl, HBr, HI, H_2O (säurekatalysiert)
Hydroborierung	Mit BH_3 , Weiterreaktion zum Alkohol optional (NaOH und H_2O_2)
Addition von Dihalogeniden	Br_2 , Cl_2 , I_2 , teils katalysiert mit FeBr_3 , FeCl_3 ...
Epoxidierung	Ein Peroxid, meist mCPBA (Wie im Bild)
Cis-Dihydroxylierung	Starkes Oxidationsmittel wie KMnO_4 , OsO_4 ...
Oxidative Spaltung	RuO_4 , zwei Carbonsäuren entstehen. Auch mit O_3 machbar, dann je nach Zusatzreagenz zur Carbonsäure (oxidativ) oder Aldehyde (reduktiv)

Die Reaktionen im Detail:

Addition von Säurehalogeniden (HCl, HBr, HI)

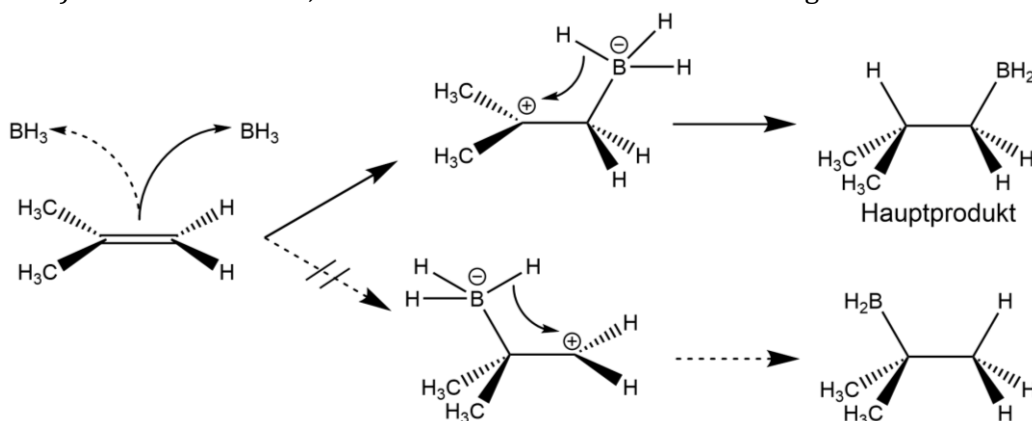
Die Addition von Säurehalogeniden verläuft in zwei Schritten. Zuerst greift die Doppelbindung ein Proton an, wodurch ein Carbeniumion entsteht. Dabei können zwei Carbeniumionen generiert werden, je nach dem, an welches C-Atom sich das Proton anlagert. Dabei entsteht das stabilere von beiden:



Im zweiten Schritt greift das Halogenid, hier ein Chlorid, das Carbeniumion an. Dabei greift es von der anderen Seite an, wie das Proton addiert wurde. Auch wenn wir gelernt haben, dass dieses Carbeniumion rotieren kann, ist die leider nicht ganz richtig. Das addierte Proton wechselwirkt mit dem leeren Orbital (Hyperkonjugation) und verhindert so einerseits, dass um die Bindung gedreht wird, andererseits dass das Chlorid von oben angreifen kann (Wäre syn-periplanar, wie bei der E2 gelernt, ist das ungünstig).

Addition von BH_3 , Hydroborierung

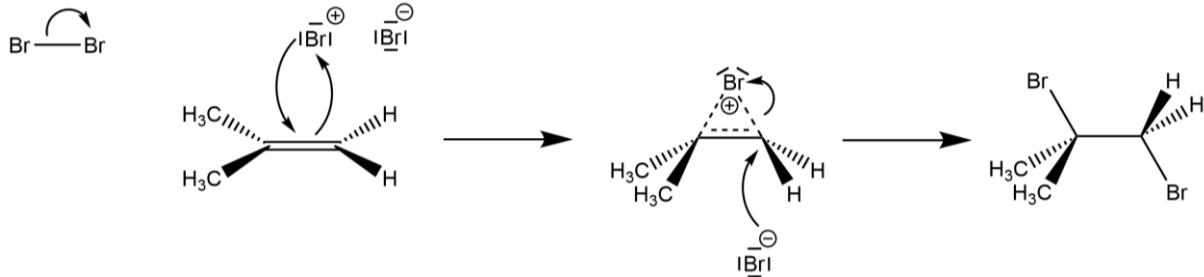
Der erste Schritt der Hydroborierung ist identisch mit demjenigen der Halogensäureaddition: Die Doppelbindung greift das Bor (Elektronenmangelverbindung, nur sechs anstelle von acht Elektronen) auf diese Weise an, dass das stabilere Carbeniumion erzeugt wird.



Der zweite Schritt erfolgt allerdings nicht von der Rückseite, sondern von der gleichen Seite, da das Wasserstoffatom des Bors nicht wie ein freies Teilchen (Vergleiche Chlorid oben) herumschwirren kann.

Addition von Dihalogen (Cl_2 , Br_2 , I_2)

Die Addition von Br_2 , Cl_2 oder I_2 geht nicht über den gleichen Mechanismus wie die oben genannten Reaktionen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Halogenatome freie Elektronenpaare haben, was beim Proton nicht der Fall ist. Dadurch kann ein Dreiring gebildet werden, sodass die positive Ladung auf alle drei Atome verteilt wird:



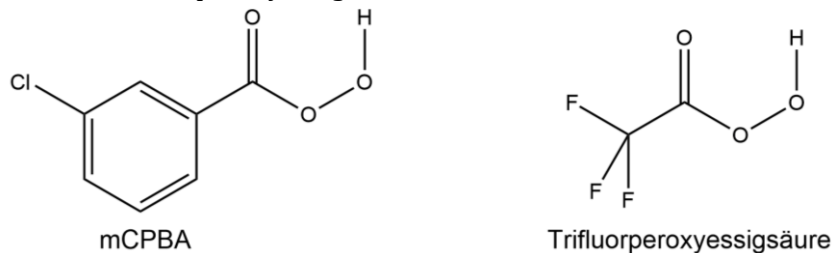
Dieses Halogeniumion wird nun vom Anion angegriffen. Dies geschieht von der anderen Seite, weil das erste Halogeniumion viel Platz benötigt. Somit handelt es sich um eine Antiaddition. Besonders beim Gebrauch von Cl_2 wird noch ein Katalysator verwendet, um die Spaltung zu vereinfachen. Dies ist zum Beispiel mit FeCl_3 machbar.



Hinweis: Solche Additionen müssen nicht immer mit Br_2 , Cl_2 oder I_2 stattfinden, auch zum Beispiel mit BrCl ist es möglich. Aufgrund der höheren Elektronegativität wird bei der Spaltung dessen die positive Ladung auf dem Brom landen.

Epoxidierung

Die Epoxidierung ist mechanistisch identisch mit dem ersten Schritt der Addition von Dihalogeniden (z.B. Br_2). Als Epoxidierungsreagenzien kommen Persäuren zum Gebrauch, meistens mCPBA oder Trifluorperoxyessigsäure.



Da das Peroxid nicht positiv geladen ist (Wie zum Beispiel das Br^+ Atom bei der Dihalogenierung), entsteht ein neutral geladener Dreiring, welcher stabil ist:

