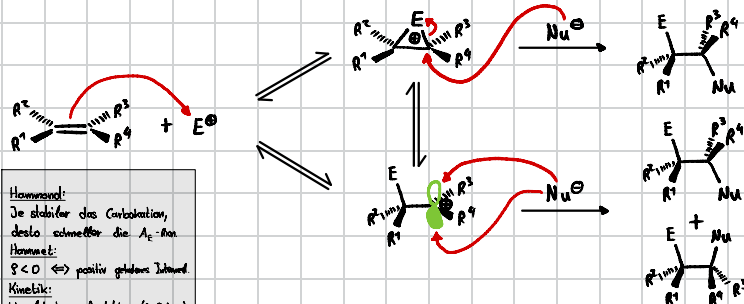


ÜS 9 - AE

Bei der elektrophilen Addition wird ein Elektrophil E^+ an eine Doppelbindung addiert, wonach noch ein Nukleophil addiert wird. Das E^+ und das Nu^- kommt zumeist aus derselben Verbindung wie $H-Cl$ oder $H-OH$.

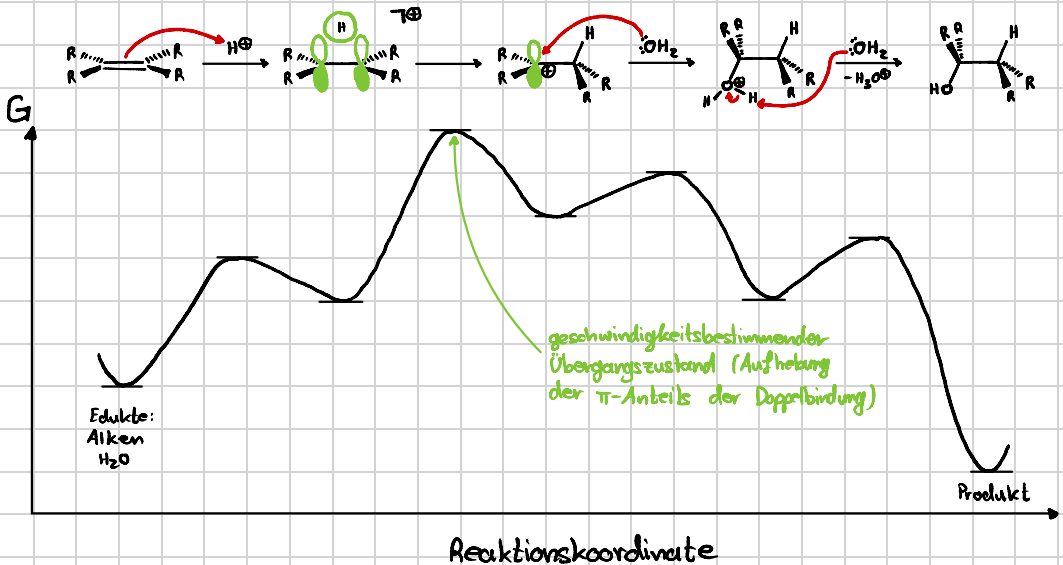


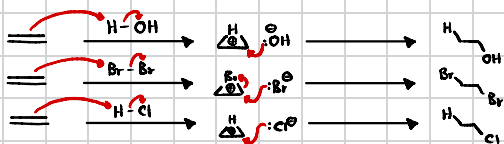
Mechanistisch greift die Doppelbindung das Elektrophil an unter Ausbildung eines überbrückten σ -Komplexes oder eines Carbokations (abhängig vom Lösungsmittel), welches dann vom Nukleophil angegriffen wird.



σ -Komplex	Carbeniumion
<ul style="list-style-type: none"> • überbrücktes Kation • Konfiguration kontrolliert <ul style="list-style-type: none"> ↳ Rückseiten-angriff 	<ul style="list-style-type: none"> • klassisches Carbokation • Konfiguration nicht kontrolliert <ul style="list-style-type: none"> ↳ Angriff an stab. Carbokation nach Markovnikov
apolare LM	polare LM

Ein typisches Beispiel für die A_E ist die säurekatalysierte Hydratisierung, bei welcher H^+ als Elektrophil fungiert und H_2O als Nukleophil.

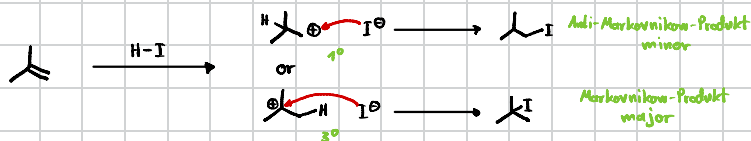




möglicher Katalysator: H^+
 möglicher Katalysator: AlBr_3

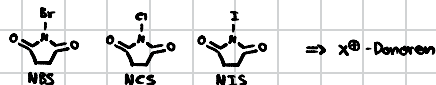
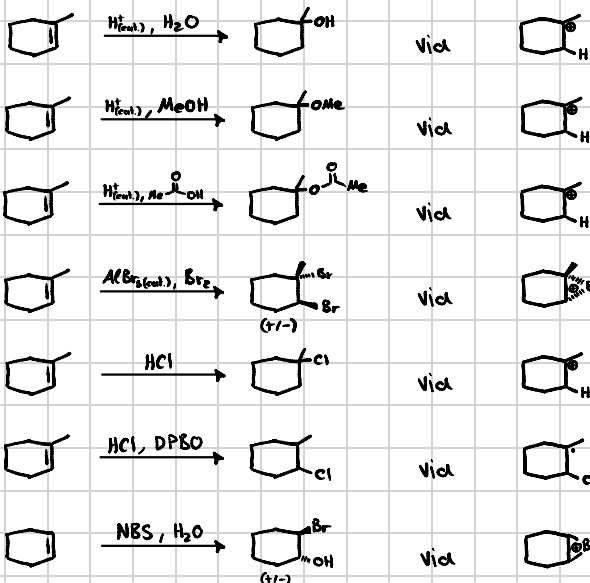
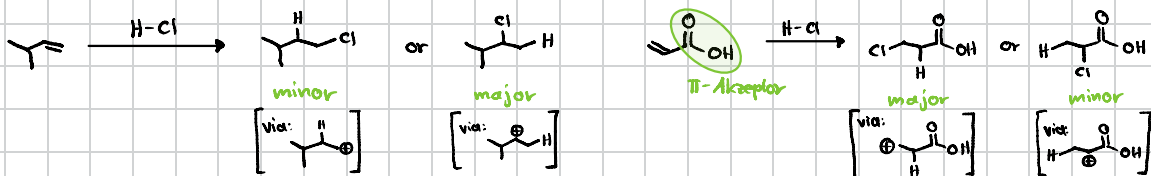
Regel von Markovnikov

Nach dem Hammond-Postulat hat der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand eine positive Ladung, welche durch Donoren stabilisiert wird, weswegen die A_E umso schneller abläuft, je höher die Doppelbindung substituiert ist. Energetisch am nächsten liegt das Carbokation, weswegen die Reaktion am schnellsten über das stabilste Carbokation abläuft.



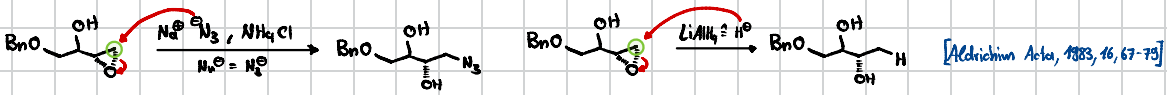
[Angew. Chem., 2004, 116(26), 3425-3511]

Markovnikov: Der elektrophile Angriff einer Doppelbindung führt zum stabileren Carbokation.

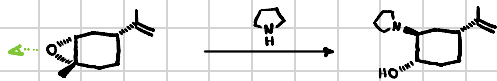


Epoxidöffnung und Fürst-Plattner Regel

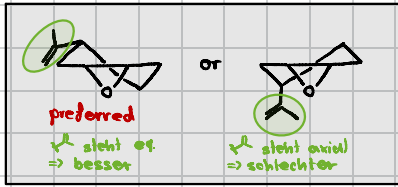
Epoxide können mit einer S_N2 -Reaktion nukleophil geöffnet werden, wobei hier die Regioselektivität nicht trivial ist. Da es sich um eine S_N2 -Reaktion handelt, dessen Übergangszustand negativ geladen ist, findet die Epoxidöffnung zumeist am weniger substituierten Kohlenstoff (weniger σ -Donoren) statt.



Wenn sich Epoxide an Cyclohexanderivaten befinden ist nicht nur die Substitution der beiden Kohlenstoffe entscheidend, sondern auch die Konformation der Edukte und durch welchen Übergangszustand die Reaktion verläuft (OC III).

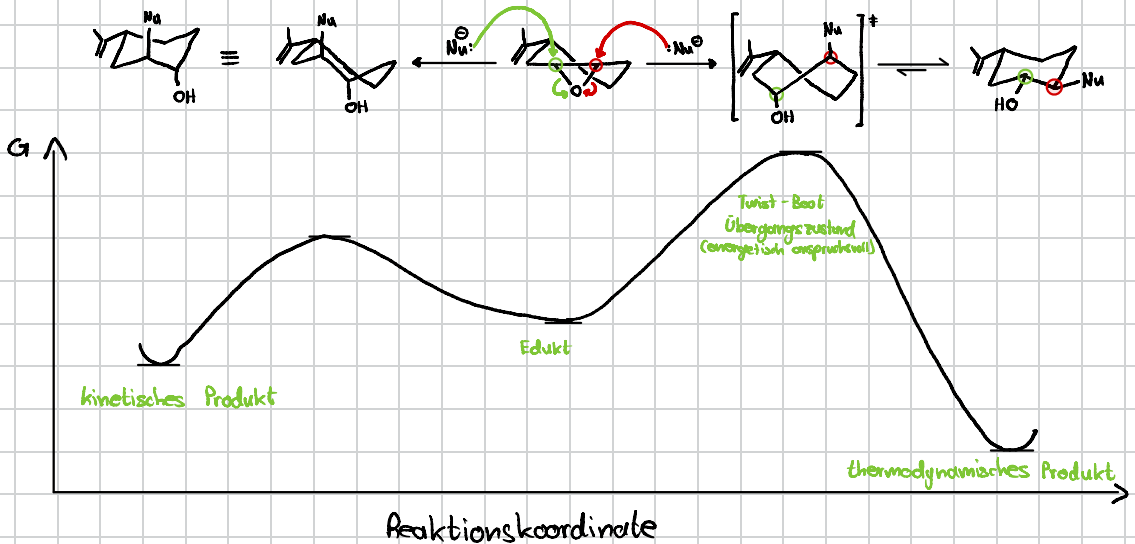


regioselektiv und diastereoselektiv



Zuerst zeichnen wir uns beide Konformationen des Sechsrings auf und entscheiden, welche die energetisch günstigere ist anhand der Stellung der übrigen Substituenten (eq oder ax).

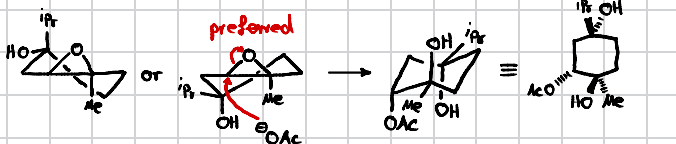
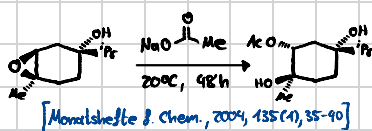
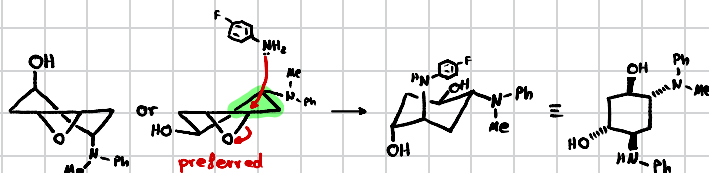
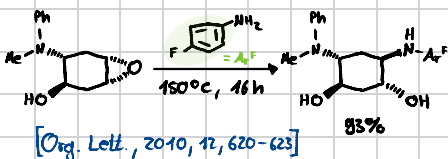
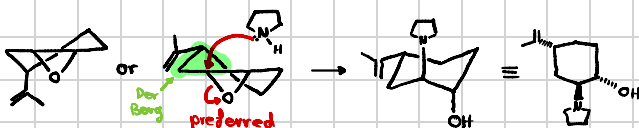
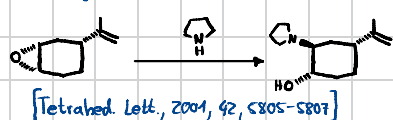
Der nukleophile Angriff kann prinzipiell an beiden C_s erfolgen jedoch durchläuft das Molekül beim vollen Angriffspunkt einen Twist-Boot ÜZ, welcher energetisch sehr ungünstig ist.



Deswegen wird immer am grünen C angegriffen, sodass das trans-diaxiale Produkt gebildet wird. Dieses ist zwar aus thermodynamischer Sicht schlechter als das andere Produkt (beide Gruppen stehen ax), aber es durchläuft keinen Twist-ÜZ, weswegen es kinetisch kontrolliert gebildet wird.

Fürst-Plattner: Stereochemisch fixierte Cyclohexanoxide werden obligat trans-diaxial geöffnet

Vereinfacht kann man die Regel anwenden, indem der "Angriff überm Berg" erfolgen muss. (Der Pfeil muss einmal durch ein Dreieck gehen)



Projektion



THP-Schutzgruppe

In der organischen Synthese verwendet man Schutzgruppen für funktionelle Gruppen, wenn man nicht möchte, dass sie in einer Reaktion mitreagieren. Schutzgruppen haben immer gewisse cleaving conditions, die nicht denen der durchzuführenden Reaktion entsprechen dürfen (Orthogonalität). Eine Schutzgruppe für Alkohole ist die THP-Gruppe, welche säurelabil ist.

