

Kapitel 3

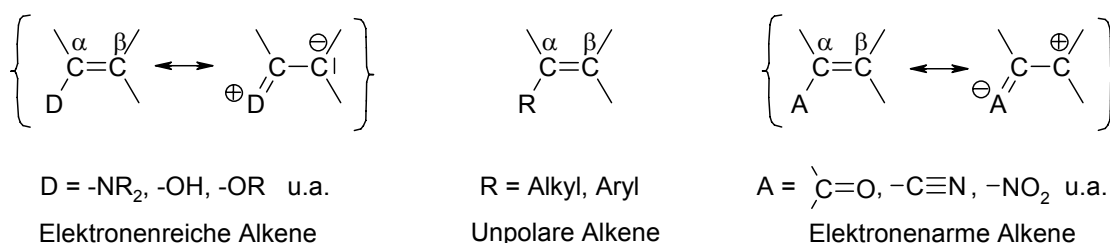
Additionen an CC-Doppelbindungen

Übersicht

- 3.1 Addition von Brom an Alkene**
- 3.2 Addition von Wasser an Alkene**
- 3.3 Reaktionen von Alkenen mit sauerstoffhaltigen Oxidantien**
- 3.4 Cycloadditionen**

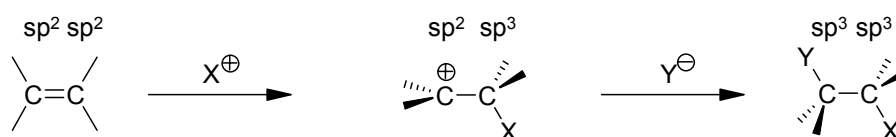
Übersicht

- Doppelbindungen besitzen neben einer die C-Atome verbindenden σ -Bindung (B.E. ~ 80 kcal/mol) eine senkrecht auf dem σ -Gerüst stehende π -Bindung (B.E. ~ 60 kcal/mol) mit der höchsten π -Elektronendichte oberhalb und unterhalb der Ebene des σ -Gerüsts. Eine Drehung um die Doppelbindung ist nur unter Aufhebung der π -Bindung möglich, dies erklärt die Stabilität geometrischer Isomere (*E/Z*; *cis/trans*).
- Alkyl- und aryl-substituierte Ethene sind weitgehend unpolar, da durch diese Substituenten die π -Elektronendichte nicht wesentlich polarisiert wird. Donor-Substituenten (D) erhöhen, Acceptor-Substituenten (A) erniedrigen die π -Elektronendichte der CC-Doppelbindung, insbesondere in β -Position.



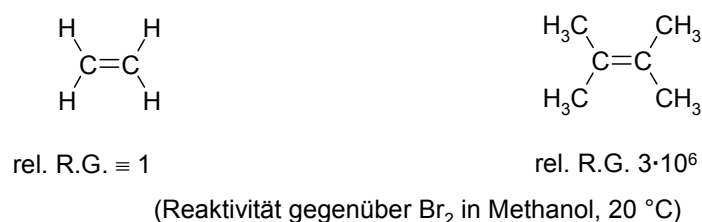
In diesem Kapitel wird die Chemie der unpolaren Alkene behandelt, die z.T. völlig verschiedene Chemie der Donor- bzw. Acceptor-substituierten Alkene folgt in [Kap. 5](#).

- Die hohe π -Elektronendichte der Alkene oberhalb bzw. unterhalb des σ -Bindungsgerüsts erklärt, dass der wichtigste Reaktionstyp die **elektrophile Addition** ist.^[1] Mit dem Übergang einer π -Bindung in zwei σ -Bindungen ist überdies ein erheblicher Gewinn an Bindungsenergie verbunden, die Additionen verlaufen in der Regel exotherm.

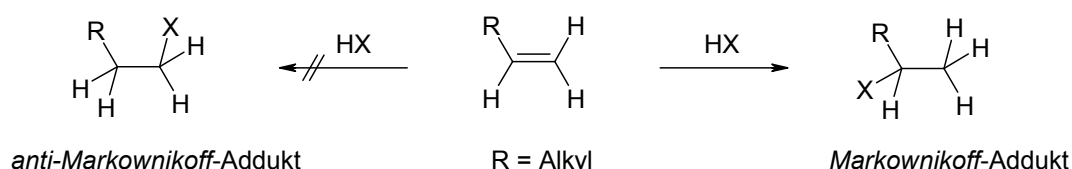


X–Y: H–OSO₃H; H–Hal; H–OH; H–OR; Cl–OH; Hal₂; I–Cl (in Br₂, Cl₂ erfolgt die Polarisierung in X[⊕], Y[⊖] erst unter Einfluss der π -Elektronenwolke)

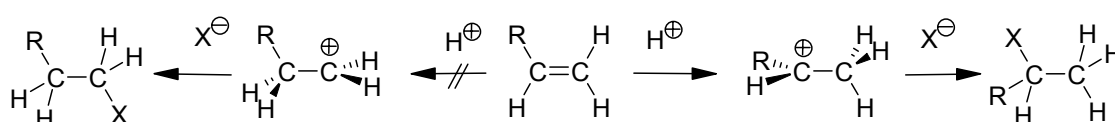
- Alkylsubstituenten am Ethen erhöhen durch den +I-Effekt die π -Elektronendichte, die Reaktivität gegenüber Elektrophilen ist deutlich größer:



- Die Existenz von *E/Z*-Isomeren und die grundsätzliche Möglichkeit, dass Additionen an Alkene an der gleichen (*syn*-, *cis*-Addition) oder auf den entgegengesetzten Seiten (*anti*-, *trans*-Addition) erfolgen können, eröffnet für die Chemie der Alkene ein sehr differenziertes Bild. Die Bildung der *syn*- bzw. *anti*-Addukte hängt von den eingesetzten Reagentien ab (siehe unten). In vielen Fällen verlaufen die Additionen stereospezifisch.
- Bei der **Addition unsymmetrischer Teilchen**, z.B. HX, eröffnet die **Regiochemie** eine weitere Differenzierung.

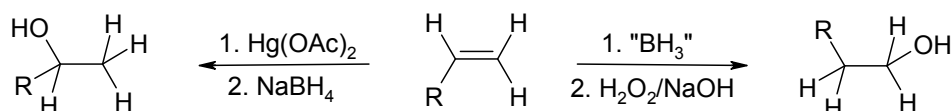


- Das bei der primären Addition von H^\oplus als Elektrophil gebildete sekundäre Carbeniumion ist gegenüber dem primären Carbeniumion als Zwischenstufe energetisch begünstigt. Die Addition von HX über das stabilere Carbeniumion führt regiospezifisch zum sog. **Markownikoff-Addukt**, das Addukt über das primäre Carbeniumion bezeichnet man als **anti-Markownikoff-Addukt**.^[2]

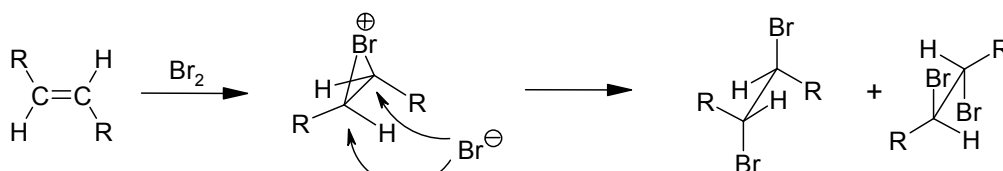


Nach *Markownikoff* verlaufen (bei Ausschluss von Licht) die Additionen von HHal (Hal = F, Cl, Br, I),^[3] HOHal (Hal = Cl, Br, I), H_2O , H_2SO_4 , ROH (Alkohole und Phenole),^[4] und R-SH.^[5]

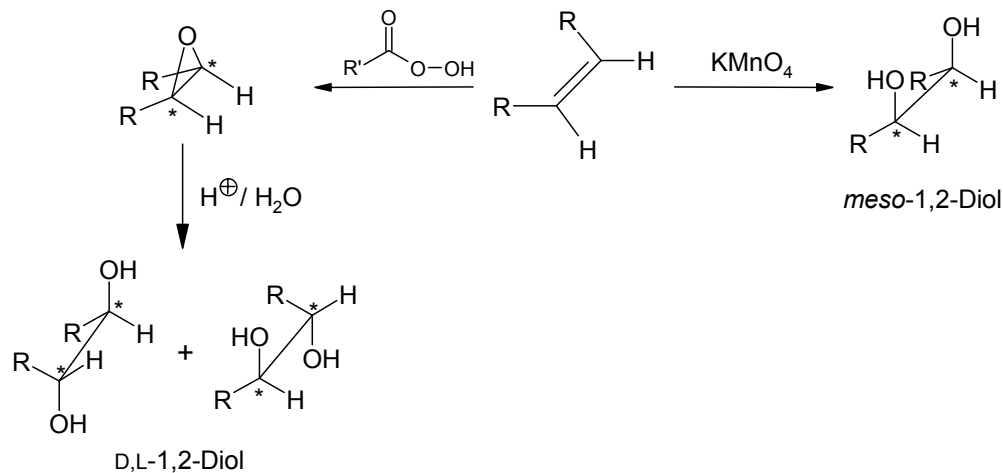
- Präparativ außerordentlich wichtig sind die **Additionsreaktionen von Wasser** mit indirekten Methoden. Die **Oxymerkurierung** ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$; NaBH_4) liefert **Markownikoff-Alkohole**,^[6] mit der **Hydroborierung** und anschließender oxidativer Spaltung der C–B-Bindung wird indirekt die **anti-Markownikoff-Addition** von Wasser an Alkene erreicht.^[7]



- Die **Addition von Brom** an Alkene verläuft stereospezifisch als *trans*-Addition, Maleinsäure liefert D,L-Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure *meso*-Dibrombernsteinsäure. Die ursprüngliche Annahme der intermediären Bildung eines verbrückten Bromoniumions wurde inzwischen spektroskopisch bestätigt.^[8]

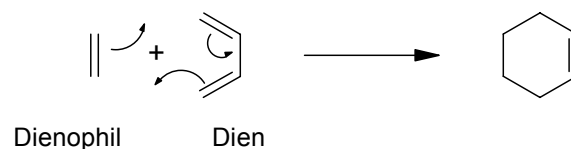


- Die formale **Addition von HO–OH** an Alkene zu 1,2-Diolen führt mit KMnO_4 (OsO_4) unter *cis*-Addition,^[9] mit Persäuren unter *trans*-Addition stereospezifisch zu diastereomeren 1,2-Diolen.^[10]



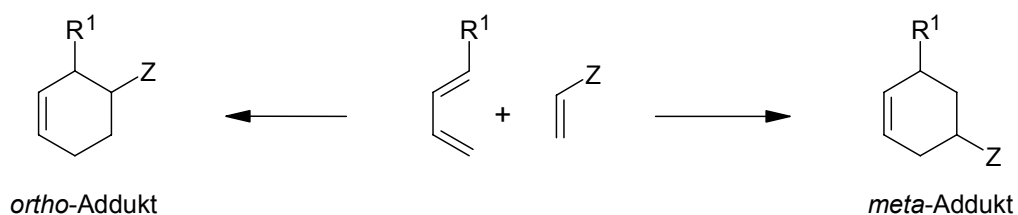
Die Stereochemie der Gesamtreaktion wird durch die Stereochemie der intermediär gebildeten Zwischenprodukte (**cyclische Mangansäureester, Epoxide**) bedingt.

- Synthetisch bedeutsam sind die **Cycloadditionsreaktionen** der Alkene mit 1,3-Dienen. Am wichtigsten ist die **Diels-Alder-Reaktion** als [4+2]-Cycloaddition,^[11] bei der in summa 2 π -Bindungen in 2 σ -Bindungen übergehen. Voraussetzung für den glatten Verlauf sind im Normalfall die Kombination elektronenarmer Alkene ($\text{ZCH}=\text{CH}_2$, $\text{ZCH}=\text{CHZ}$, $\text{Z} = \text{COR}$, CO_2R , CN u.a.) als **Dienophile** mit elektronenreichen Dienen (**normale Diels-Alder-Reaktion**). Auch die umgekehrte Kombination (elektronenreiche Dienophile + elektronenarme Diene) ist möglich (**Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf**).

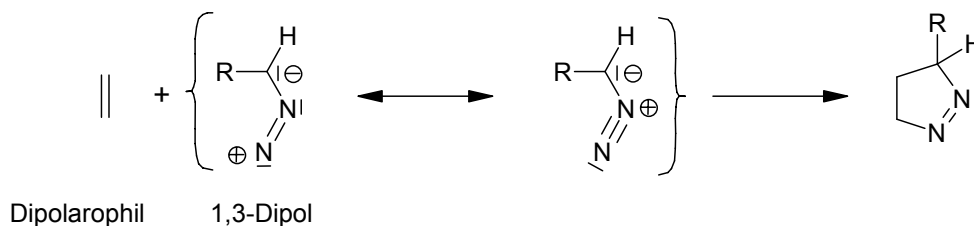


Mechanistisch liegen konzertierte 1-Stufen-Reaktionen vor, die nach den **Woodward-Hoffmann-Regeln** von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie thermisch erlaubt sind.^[12-14] Der Synchronmechanismus macht verständlich, dass die Reaktionen als *cis*-Addition erfolgen und die Stereochemie der Edukte im Produkt erhalten bleibt.

Die Regiochemie kann mit Hilfe der **Frontier-Molecular-Orbital-Methode** (FMO-Methode) interpretiert werden (siehe auch: [Einführung Kap. 3.4](#)), aus 1-substituierten Dienen werden z.B. mit monosubstituierten Dienophilen bevorzugt die so genannten *ortho*-Addukte gebildet.

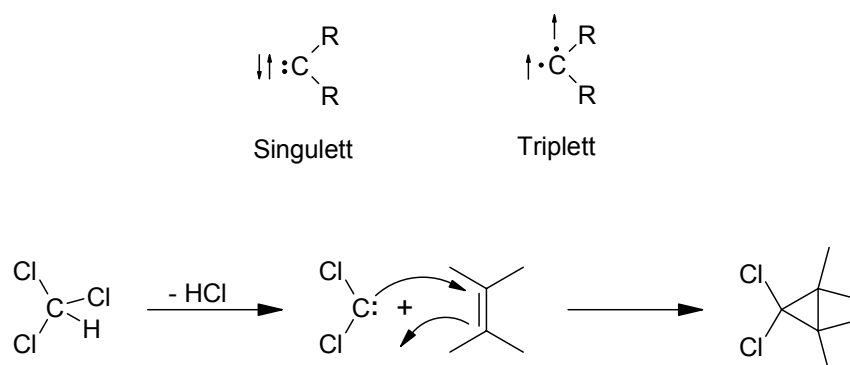


- Zu den $[4\pi+2\pi]$ -Cycloadditionen gehören auch die **1,3-dipolaren Cycloadditionen** ($[3+2]$ -Cycloadditionen) zu 5-gliedrigen heterocyclischen Ringsystemen.^[15]



Man kennt eine große Zahl von 1,3-Dipolen, die 1,3-dipolaren Cycloadditionen bieten wichtige Synthesewege zu einer Vielzahl fünfgliedriger Heterocyclen. Die elektronischen Voraussetzungen entsprechen denen der *Diels-Alder*-Reaktion, die Cycloadditionen verlaufen als *cis*-Additionen.

- Zu den wichtigen Cycloadditionen der Alkene gehören auch die **[2+1]-Cycloadditionen** mit elektrophilen Carbenen, reaktiven Zwischenstufen mit Elektronensextett, die z.B. durch α -Eliminierung von Polyhalogenverbindungen erhalten werden. Carbene können als Singulett- oder als Triplett-Spezies vorliegen, mit Singulett-Carbenen verlaufen die Cycloadditionen als *cis*-Additionen.



Die intermediäre Bildung von Dihalogencarbenen aus $\text{HCHal}_3/\text{KOH}$ unter Phasentransfer-Bedingungen ist heute die Methode der Wahl für die stereospezifische Synthese von Cyclopropan-Derivaten.^[16]

Literatur

- [1] P.A. Bartlett, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2–72, siehe S. 3–15.
- [2] N. Isenberg, M. Grdinic, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 601–605.
- [3] P.T.-katalysierte Additionen von HHal: D. Landini, F. Rolla, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3527–3529.
- [4] R.E. Ireland, T.H. O'Neil, G.L. Tolman in *Organic Syntheses Coll. Vol. 7* (Hrsg. J.P. Freeman), J. Wiley & Sons, New York, **1990**, S. 66–69.
- [5] M. Belley, R. Zamboni, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1230–1232.
- [6] a) W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 61–134; b) H.C. Brown, P.J. Geoghegan, G.J. Lynch, J.T. Kurek, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1941–1947.
- [7] a) A. Pelter, K. Smith, H.C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, New York **1988**; b) H.C. Brown, *Organic Synthesis Via Boranes*, John Wiley & Sons, New York **1975**.
- [8] a) G. Olah, J.M. Bollinger, J. Brinich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2587–2594; b) G.A. Olah, P. Schilling, P.W. Westerman, H.C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3581–3589; c) H. Slebocka-Tilk, R.G. Ball, R.S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4504–4508.
- [9] a) KMnO₄: A.J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 85–127; b) OsO₄: M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187–213.
- [10] a) F. Fringuelli, R. Germani, F. Pizzo, G. Savelli, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1939–1943; b) D. Swern, *Organic Peroxides Bd II*, Wiley-Interscience, New York, **1971**, S. 355ff.
- [11] a) Systematik von Cycloadditionen: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329–337; b) G. Brieger, J.N. Bennett, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 63–97; c) J. Sauer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 76–94; d) J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 233–256; e) F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder-Reaction*, John Wiley & Sons, New York **1990**.
- [12] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869.
- [13] a) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reaction*, John Wiley & Sons, New York **1976**; b) K. Fukui, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852–861.
- [14] W. Oppolzer, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 506–516.
- [15] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742–754; c) A. Padwa, *1,3-Cycloaddition Chemistry*, 2 Vols. John Wiley & Sons, New York **1984**.
- [16] a) W.P. Weber, G.W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, New York **1977**, Kap. 2–4; b) E.V. Dehmlow, J. Schönefeld, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *744*, 42–50; c) E.V. Dehmlow, U. Fastabend, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1241–1242.

Übersichtsartikel und Monographien zu Kapitel 3

Investigation of the Early Steps in Electrophilic Bromination through the Study of the Reaction with Sterically Encumbered Olefins, R.S. Brown, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 131–137.

Neues über die elektrophile Addition von Halogenen an Olefine, R. Herges, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 57–59.

Bronium Ions or β -Bromocarocations in Olefin Bromination. A Kinetic Approach to Product Selectivities, M.-F. Ruasse, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 87–93.

Knüpfung von CC-Bindungen durch Addition von Carbenium-Ionen an Alkene: Kinetik und Mechanismus, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428.

Radical Cyclization Reactions, B. Giese, B. Kopping, T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K.J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856.

Knüpfung von CC-Bindungen durch Addition von Radikalen an Alkene, B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771–782.

Hydration of Olefins, Dienes and Acetylenes via Hydroboration, G. Zweifel, H.C. Brown, *Org. React.* **1963**, *13*, 1–54.

Das "Wanzlick-Gleichgewicht", V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200–4202.

Stable Carbenes, D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.

Looking for Stable Carbenes: The Difficulty in Starting Anew, A.J. Arduengo III., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.

Nucleophile Carbene: Eine unglaubliche Renaissance, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794.

Carbenes in Matrices – Spectroscopy, Structure and Reactivity, W. Sander, G. Bucher, St. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583–1621.

Cyclopropanes from Unsaturated Compounds, Methylene Iodide and Zinc-Copper Couple, H.E. Simmons, T.L. Cairns, S.A. Vladuchick, C.M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1–131.

Katalytische enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen: Methoden, mechanistische Grundlagen, Reaktionswege und Anwendungen, E.J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724–1741.

Die Diels-Alder-Reaktion in der Totalsynthese, K.C. Nicolaou, S.A. Snyder, T. Montagnon, G.E. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742–1773

Recent Developments in Imino-Diels-Alder Reactions, P. Buonora, J.-C. Olsen, T. Oh, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6099–6138.

Diels-Alder Reactions on Solid Supports, J. Yli-Kauhaluoma, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7053–71.

Salt Effects on Diels-Alder Kinetics, A. Kumar, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1–19.

Diels-Alder Reactions of 1-Azadienes, M. Behforouz, M. Ahmadian, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5259–5288.

Stereoelectronic Control in Diels-Alder Reaction of Dissymmetric 1,3-Dienes, G. Mehta, R. Uma, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 278–286.

Harvesting Diels and Alder's Garden: Synthetic Investigations of Intramolecular [4+2] Cycloadditions, A.G. Fallis, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 464–474.

Tandem Diels-Alder Cycloadditions in Organic Synthesis, J.D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167–176.

Acceleration and Selectivity Enhancement of Diels-Alder Reactions by Special and Catalytic Methods, U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741–761.

The Intramolecular Diels-Alder Reaction, E. Ciganek, *Org. React.* **1984**, *32*, 1–374.

Diels-Alder Reaction of Azadienes, D.L. Boger, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2869–2939. Siehe auch: *1,2,4,5-Tetrazines*, J. Sauer in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 6, S. 902–955, A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven ed., Pergamon Press, New-York **1996**.

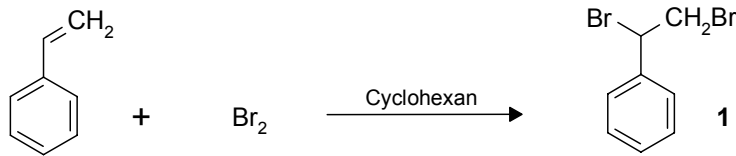
Mechanistische Aspekte der Diels-Alder-Reaktion: Ein kritischer Rückblick, J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773–801.

Cycloaddition Reaction in Organic Synthesis, S. Kobayashi, K.A. Jorgensen ed. Wiley-VCH, Weinheim **2001**.

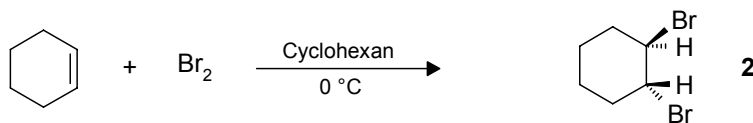
3.1 Addition von Brom an Alkene

Einführung

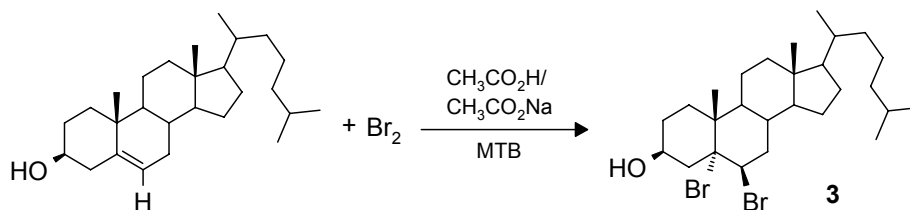
3.1.1 Addition von Brom an Styrol zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan (1)



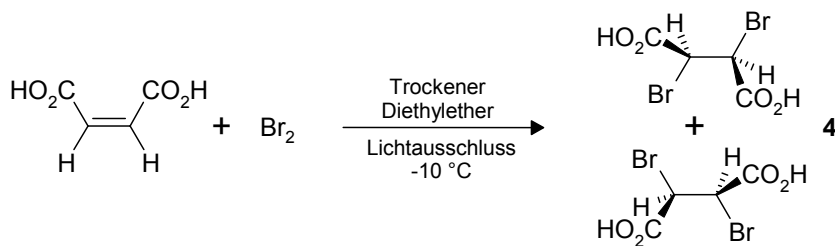
3.1.2 Addition von Brom an Cyclohexen zu *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (2)



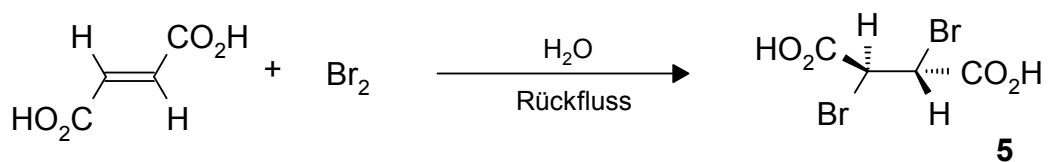
3.1.3 Addition von Brom an Cholesterol zu 5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol (3)



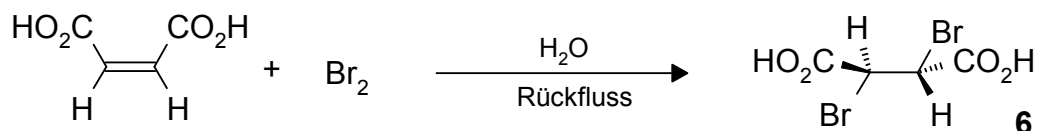
3.1.4 Addition von Brom an Maleinsäure in Diethylether zu (*R,R*)- und (*S,S*)-Dibrombernsteinsäure (4)



3.1.5 Addition von Brom an Fumarsäure in Wasser zu (*R,S*)-Dibrombernsteinsäure (5)

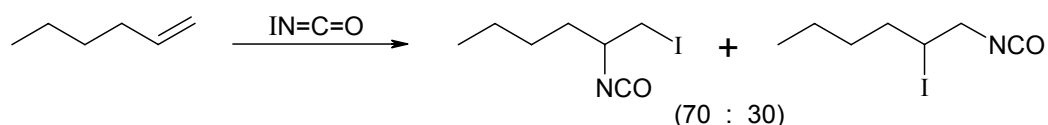


3.1.6 Addition von Brom an Maleinsäure in Wasser zu (*R,S*)-Dibrombernsteinsäure (6)

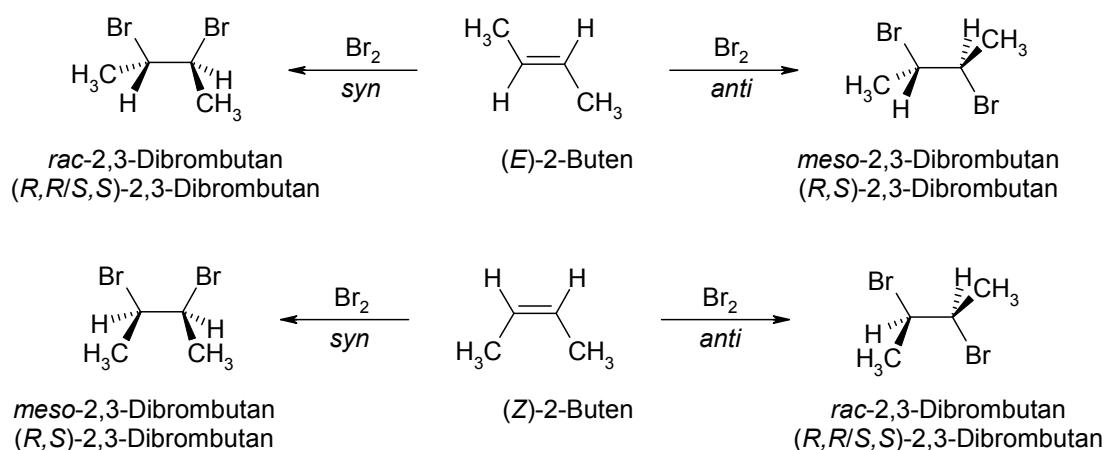


Einführung

- Halogene (z.B. Br_2), gemischte Halogene (z.B. ICl) und Pseudohalogene (z.B. $(\text{SCN})_2$, INCO) addieren sich an die Doppelbindung von Alkenen. Dabei gilt die Reaktivitätsreihenfolge $\text{Cl}_2 > \text{BrCl} > \text{ICl} > \text{Br}_2 > \text{IBr} > \text{I}_2$. Bei der Addition gemischter Halogene oder Pseudohalogene entsteht meistens ein Gemisch regioisomerer Addukte, z.B.:



- Für die Addition von X_2 an die Doppelbindung kann man einen Angriff an einer Seite (*syn*-Addition) oder von beiden Seiten (*anti*-Addition) formulieren. Aus stereoisomeren 1,2-disubstituierten Alkenen kann man dabei sowohl für das *E*- als auch für das *Z*-Isomer je zwei diastereomere Produkte formulieren, z.B.:

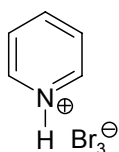


Diese stereochemischen Zusammenhänge gelten nur, wenn das Alken unter den Reaktionsbedingungen keine *Z/E*-Isomerisierung erleidet.

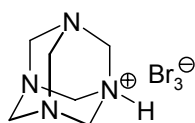
Die nachfolgend beschriebenen Bromadditionen verlaufen alle als *trans*-Addition.

- Brom ist bei weitem das am meisten gebrauchte Halogenierungsmittel für Alkene. Im Vergleich zum Chlor ist es noch ausreichend reaktiv, um sich auch an wenig nucleophile Doppelbindungen zu addieren. Es lässt sich aber viel bequemer dosieren als das gasförmige Chlor. Häufig werden die Halogenaddukte von Alkenen nicht als Ziel-, sondern als Zwischenprodukte für weitere Umsetzungen synthetisiert (z.B. HBr -Eliminierung, nucleophile Substitution). Hier haben Bromaddukte außerdem den Vorteil höherer Reaktivität im Vergleich zu den Chloraddukten (vgl. Kap. 1 und 2).

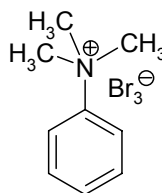
- In manchen Fällen lassen sich statt des elementaren Broms Ammoniumsalze mit dem Anion Br_3^- einsetzen, z.B.



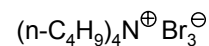
Lit. [1]



Lit. [2]



Lit. [3]



Lit. [4]

Diese Perbromide sind lagerfähig, besitzen einen geringen Bromdampfdruck und können in größeren Mengen auf Vorrat dargestellt werden. Als Feststoffe lassen sie sich entsprechend der benötigten Brommenge genau dosieren. Dabei erlauben die quartären Salze das Aufarbeiten im protonenfreien Medium. Außerdem lässt sich mit diesen Reagentien die Chemospezifität der Bromaddition steigern, falls das Substrat unterschiedlich substituierte Doppelbindungen enthält.

Noch eleganter ist der Einsatz von Bromiden in Gegenwart von Wasserstoffperoxid im stark sauren Medium, sofern die Alkene unter diesen Bedingungen stabil sind. Auf diese Weise wird das Brom in situ allmählich freigesetzt und vom Alken verbraucht.^[5]

- An Stelle von gasförmigen Chlor kann kristallines Phenyliodidchlorid (PhICl_2) oder 1-Chlorbenzotriazol eingesetzt werden.^[6]
- Die Addition von gemischten Halogenen und Pseudohalogenen an nicht aktivierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen besitzt (häufig als Zwischenprodukte für weitere Reaktionen) erheblich präparative Bedeutung.^[7]

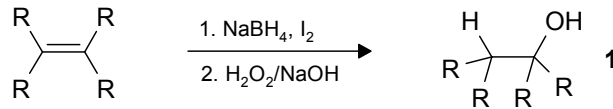
Literatur

- [1] a) L.F. Fieser, *J. Chem. Ed.* **1954**, *31*, 291–297; b) U. Husstedt, H.J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 623–624.
- [2] S.C. Bisarya, R. Rao, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 779–788.
- [3] A. Marquet, M. Dvolaitzky, H.B. Kagan, L. Mamlok, C. Ouannes, J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 1822–1831.
- [4] J. Berthelot, Y. Benammar, C. Lange, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *33*, 4135–4136.
- [5] a) T.-L. Ho, B.G.B. Gupta, G.A. Olah, *Synthesis* **1977**, 676–678; b) V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7429–7432.
- [6] a) M. Cinquini, S. Colonna, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 1883–1886; b) M. Cinquini, S. Colonna, *Synthesis*, **1972**, 259–260; c) D.D. Tanner, G.C. Gidley, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 38–43; d) S. Masson, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4368–4377; e) M.-C. Lasne, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 249–252.
- [7] H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2nd Ed., W.A. Benjamin, Menlo Park Cal., **1971**, S. 422–491.

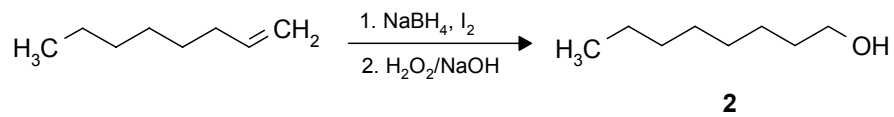
3.2 Addition von Wasser an Alkene

Einführung

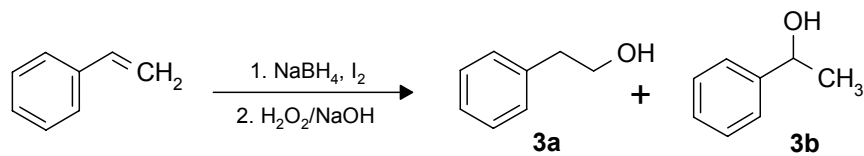
3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur formalen Addition von Wasser an Alkene durch Hydroborierung/Oxidation zu **1**



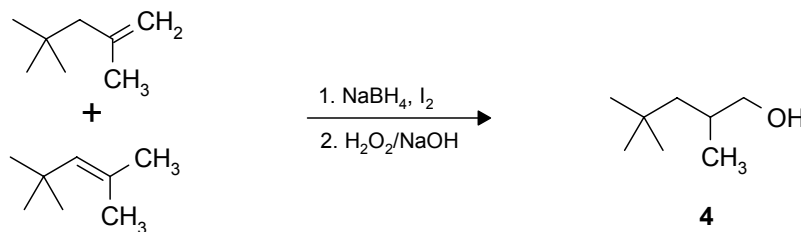
3.2.2 Hydroborierung/Oxidation von 1-Octen zu 1-Octanol (**2**)



3.2.3 Hydroborierung/Oxidation von Styrol zu 2-Phenylethanol (**3a**) und 1-Phenylethanol (**3b**)

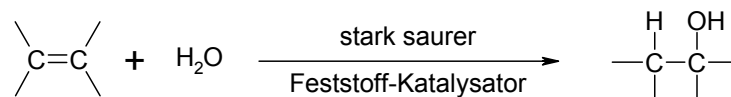


3.2.4 Hydroborierung/Oxidation eines Gemisches von 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten zu 2,4,4-Trimethyl-1-pentanol (**4**)



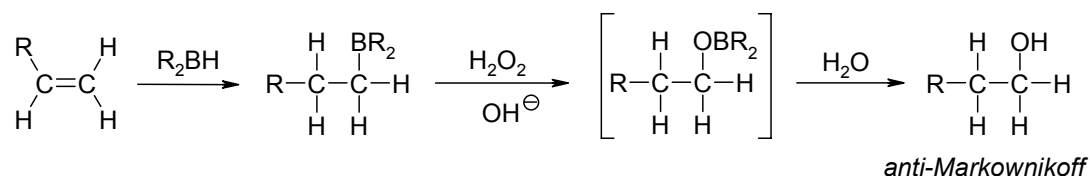
Einführung

- Die Addition von Wasser an Alkene in der Gasphase über sauren Feststoff-Katalysatoren wird technisch in großem Umfang durchgeführt (z.B. Synthese von Ethanol oder *tert*-Butylalkohol).^[1] Bei geringem Umsatz trennt man den Alkohol laufend aus dem Reaktionsgemisch ab und erzielt damit hohe Ausbeuten an reinem Produkt.



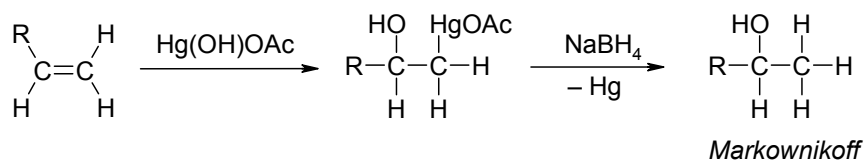
Für den Laborversuch, bei dem das eingesetzte Alken in flüssiger Phase vollständig umgesetzt werden soll, ist die direkte Wasseranlagerung in den meisten Fällen ungeeignet.

- Deshalb wird die Addition von Wasser an Alkene in zwei getrennten Schritten durchgeführt: Bei der **Hydroborierung/Oxidation** sind die gebildeten Alkohole die ***anti*-Markownikoff-Addukte**, bei der **Oxymercurierung/reduktiven Demercurierung**^[2] entstehen die **Markownikoff-Addukte**. In beiden Fällen verläuft der erste Reaktionsschritt schon bei Raumtemperatur unter praktisch neutralen Bedingungen sehr rasch und mit guten Ausbeuten.
 - Unter **Hydroborierung**^[3] versteht man die unkatalysierte Anlagerung von Diboran und Boranen vom Typ RBH_2 und R_2BH an Alkene. Die oxidative Spaltung der C–B-Bindung mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium führt schließlich zum Alkohol.



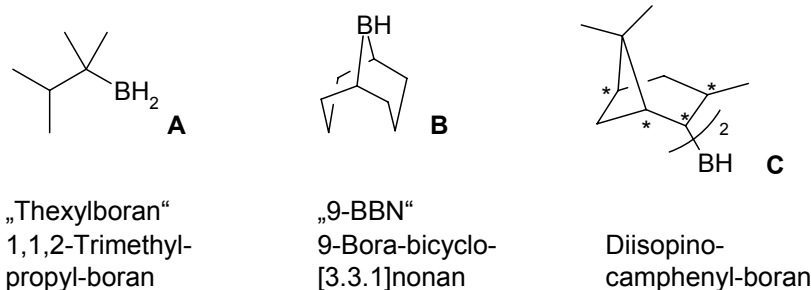
Als Boranquellen kann man BH_3 -Addukte mit schwachen Lewis-Basen, z.B. Tetrahydrofuran• BH_3 oder Dimethylsulfid• BH_3 einsetzen. Diese teuren und empfindlichen Reagentien lassen sich vermeiden, wenn man das Boran aus Natriumtetrahydridoborat und Iod in situ erzeugt.^[4]

- Bei der **Oxymercurierung** wird basisches Quecksilber(II)-acetat, das in situ aus Quecksilber(II)-acetat im alkalischen Medium erzeugt wird, ebenfalls unkatalysiert an das Alken angelagert. Die **reduktive Spaltung** der C–Hg-Bindung führt zum Alkohol.

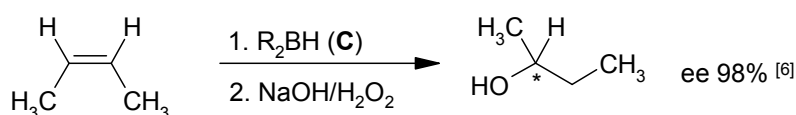


Wegen des problematischen Umgangs mit Quecksilberverbindungen und der teuren Entsorgung wird auf den Einsatz dieser Methode hier verzichtet.

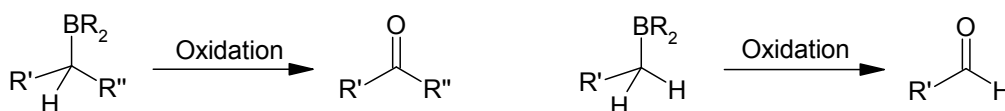
- Geht man von *E/Z*-Isomeren aus, stellt sich außerdem für beide Methoden die Frage der Stereoselektivität der einzelnen Reaktionsschritte.
 - Durch den Einsatz von Monoalkylboranen ($R\text{-BH}_2$, z.B. **A**) und besonders Dialkylboranen $R^1R^2\text{BH}$, z.B. **B**), lässt sich sowohl die **Chemoselektivität** als auch die **Regioselektivität** der Hydroborierung (und der Folgereaktionen) erheblich steigern.^[5]



- Optisch aktive Borane (Typ **C**) erlauben hoch enantioselektive Hydroborierungen und Folgereaktionen.^[5]



- Hydroborierungsprodukte reagieren mit zahlreichen Reagentien unter Bruch der C–B-Bindung. Sie lassen sich u.a. in Aldehyde, Ketone, Amine und Halogenide verwandeln, sowie zum Aufbau neuer C–C-Bindungen einsetzen.^[6]



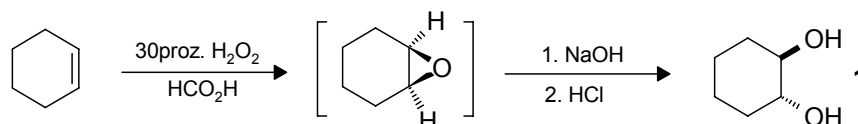
Literatur

- [1] K. Weissermel, H.-J. Harpe, *Industrielle organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] R.C. Larock, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 28–38.
- [3] W. Caruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3rd Ed., Cambridge, **1986**, S. 288–317.
- [4] A.S.B. Prasad, J.V.B. Kanth, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, 4623–4628.
- [5] a) H.C. Brown, J.V.N. Vara Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2049–2054; b) H.C. Brown, J.A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4599–4600; c) E. Negishi, H.C. Brown, *Synthesis* **1974**, 77–89.
- [6] H.C. Brown, B. Singaram, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 287–293.

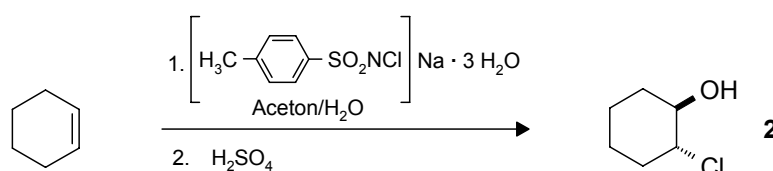
3.3 Reaktionen von Alkenen mit sauerstoffhaltigen Oxidantien

Einführung

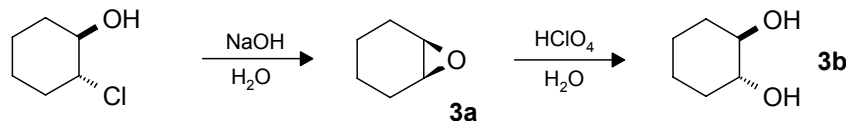
3.3.1 Epoxidierung von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid/Ameisensäure und Hydrolyse des intermediären Cyclohexenoxids zu *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (**1**)



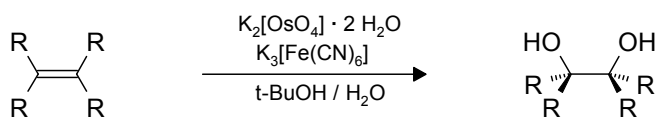
3.3.2 Addition von unterchloriger Säure an Cyclohexen mit Chloramin T zu *rac-trans*-2-Chlorcyclohexanol (**2**)



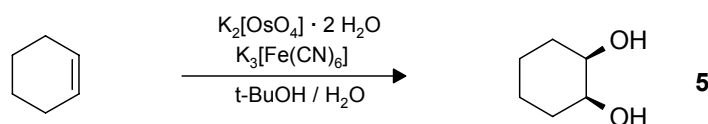
3.3.3 Basen-katalysierte Dehydrohalogenierung von *trans*-2-Chlorcyclohexanol zum Oxiran (**3a**), saure Hydrolyse von **3a** zu *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (**3b**)



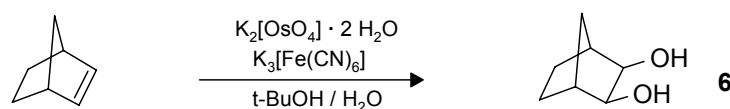
3.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,2-*cis*-Dihydroxylierung mit Kaliumosmat/Kalium-hexacyanoferrat(III) zu 1,2-*cis*-Diolen



3.3.5 1,2-Dihydroxylierung von Cyclohexen mit Kaliumosmat/Kaliumhexacyanoferrat(III) zu *meso-cis*-1,2-Cyclohexandiol (**5**)

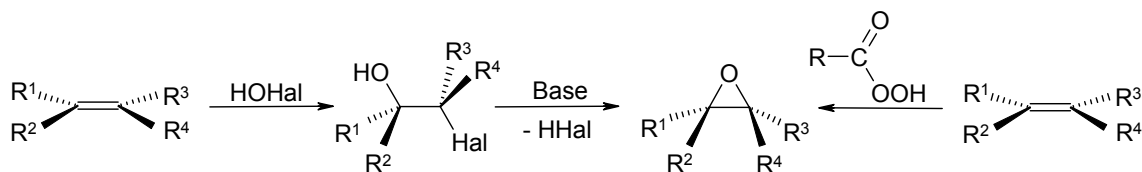


3.3.6 1,2-Dihydroxylierung von Norbornen mit Kaliumosmat/Kaliumhexacyanoferrat(III) zu *exo-cis*-2,3-Norbornadiol (**6**)



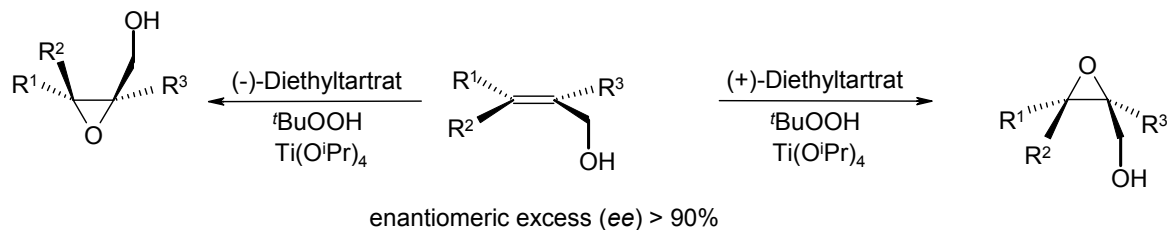
Einführung

- Die aus Alkenen und unterhalogeniger Säure leicht zugänglichen α -Halogenalkohole (Halogenhydrine) werden durch intramolekulare nucleophile Substitution im basischen Medium in Oxirane (Epoxide) übergeführt. Diese sind auch aus Alkenen und Persäure zugänglich. In beiden Fällen bestimmt die Konfiguration der Alkene die Konfiguration der Oxirane. Die Reaktionen verlaufen also **stereospezifisch**.



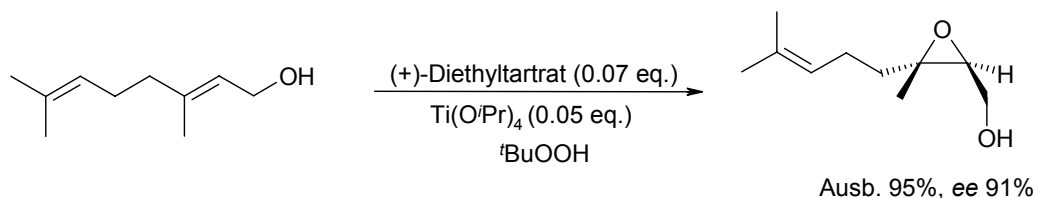
- Alkene lassen sich mit Hydroperoxiden in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen (V, Mo, Co, Ti) in Epoxide überführen.

Die **Sharpless-Epoxidierung** erlaubt die Umsetzung von Allylalkoholen zu optisch aktiven Epoxiden ($ee > 90\%$).^[1] Die Reagentien sind *tert*-Butylhydroperoxid, $Ti(O^iPr)_4$ und optisch aktives Diethyltartrat.^[2]

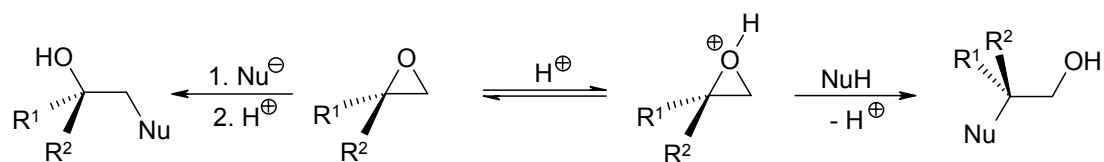


Mit (+)- bzw. (-)-Tartrat werden die enantiomeren Epoxide erhalten. Das Alken im Allylalkohol kann mono-, di, tri oder tetrasubstituiert sein.

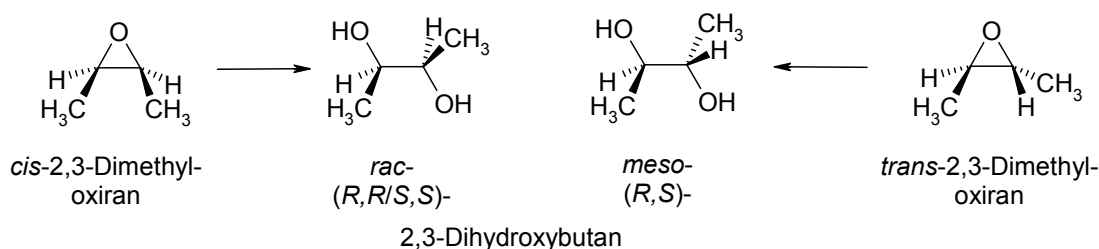
Die *Sharpless*-Epoxidierung gelingt auch mit katalytischen Mengen $Ti(O^iPr)_4$ und Tartrat in Gegenwart von Molekularsieb.^[3]



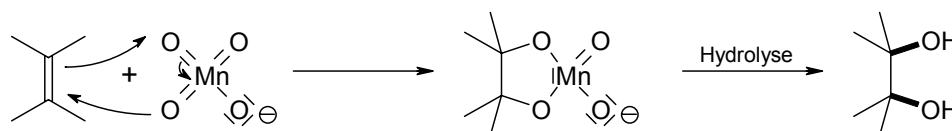
- Starke Nucleophile (z.B. RO^\ominus , HO^\ominus) öffnen unsymmetrisch substituierte Oxirane an der weniger substituierten Position nach $\text{S}_{\text{N}}2$. Schwache Nucleophile (z.B. ROH , HOH) greifen Oxirane nur unter Säure-Katalyse an, und zwar an der höher substituierten (= stärker positivierten) Position nach $\text{S}_{\text{N}}1$. In Abhängigkeit von der Nucleophilie (Nu^\ominus bzw. NuH) entstehen also regioisomere Ringöffnungsprodukte:



- Cis/trans*-isomere Oxirane liefern diastereomere Ringöffnungsprodukte, die durch stereoselektiven Rückseiten-Angriff des Nucleophils unter Inversion entstanden sind, z.B. ($\text{Nu}^\ominus = \text{OH}^\ominus$, $\text{NuH} = \text{OH}_2$):



- Das klassische Reagens für die *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen ist KMnO_4 . Über die cyclischen Ester der Mn(V) -säure liefert die Hydrolyse *cis*-1,2-Diole.^[4]

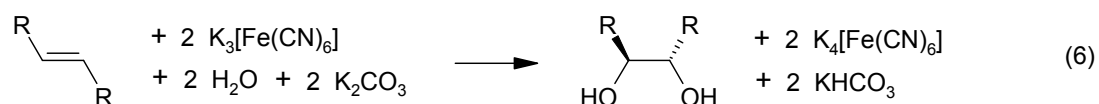
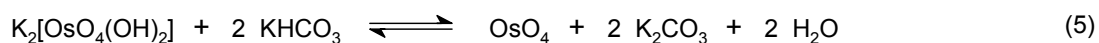
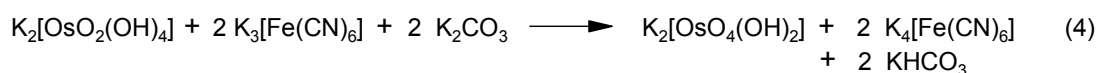
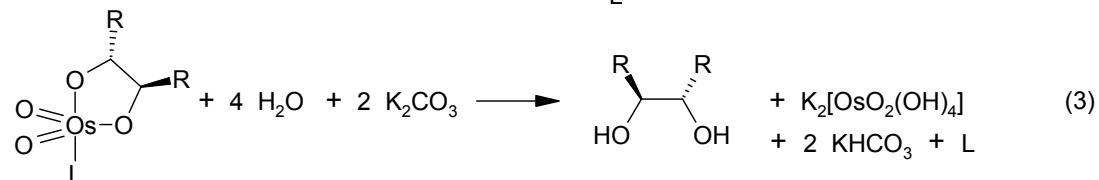
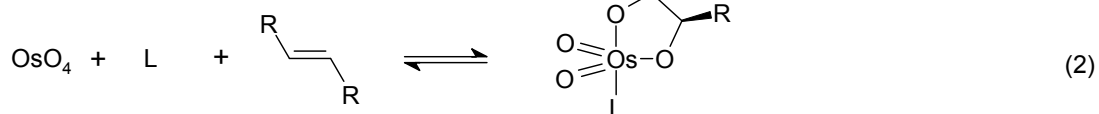


Eine elegante Methode ist die Ultraschall-beschleunigte KMnO_4 -Oxidation zu *cis*-1,2-Diolen in Wasser bei Raumtemperatur.^[5] Die *cis*-Dihydroxylierung mit KMnO_4 im Zweiphasensystem verläuft ebenfalls glatt und mit guten Ausbeuten.^[6]

- Die *cis*-Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid verläuft ebenfalls glatt, wegen der hohen Toxizität des flüchtigen OsO_4 wird es aber nur in Sonderfällen eingesetzt.

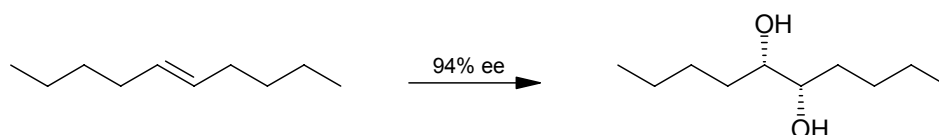
Die *cis*-Dihydroxylierung mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid in Gegenwart von KMnO_4 , *tert*- BuOOH oder *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid ist eine wirtschaftlichere Alternative.^[7]

- Sehr vielversprechend ist der Einsatz von $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ als hochwirksamer Katalysator, der durch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ laufend regeneriert wird.^[8] Im Medium *tert*-Butylalkohol/Wasser ist folgender Reaktionszyklus wahrscheinlich:



Das nach (1) freigesetzte OsO_4 addiert sich in Gegenwart von beschleunigendem tertiären Amin (L) nach (2) zum cyclischen Osmatester, der nach (3) hydrolysiert wird. Oxidation des Os^{VI} zu Os^{VIII} nach (4) und erneute Freisetzung von OsO_4 nach (5) schließen den katalytischen Cyclus, der die stöchiometrische Reaktion (6) antreibt.

- Beim Einsatz maßgeschneiderter chiraler tertiärer Amine (L) verläuft diese *cis*-Dihydroxylierung hoehenantioselektiv (*Sharpless*-Reaktion),^[8] wie z.B.:



Wenn es nur auf *cis*-Dihydroxylierungen ankommt, kann man die Reaktion auch ohne tertiäres Amin (L) durchführen, wodurch sich die Aufarbeitung stark vereinfacht.

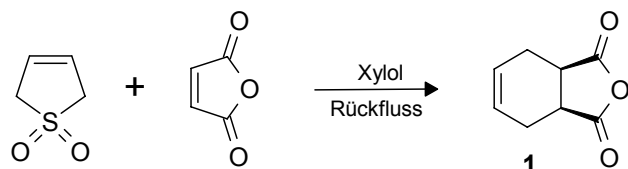
Literatur

- [1] a) T. Katsuki, V.S. Martin, *Org. React.* **1996**, *48*, 1-299; b) D. Schinzer in *Organic Synthesis Highlights II*, Wiley-VCH Weinheim, **1995**; c) A. Pfenniger, *Synthesis* **1986**, 89-116; d) E. Höft, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *164*, 63; e) K. B. Sharpless, R.-A. Johnson; K.B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH Weinheim, **1993**, S. 101ff; f) K.B. Sharpless, S.S. Woodard, M.F. Finn, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1823–1836.
- [2] a) J.G. Hill, K.B. Sharpless, C.M. Exon, R. Regenye in *Organic Syntheses Coll. Vol. 7* (Hrsg. J.P. Freeman), J. Wiley & Sons, New York, 1990, 461–467; b) T. Katsuki, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976; c) K. B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1986–1987; d) K. Akashi, R.E. Palermo, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2063–2066; e) Y. Gao, R.M. Hanson, J.M. Klunder, S.Y. Ko, H. Masamune, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765–5780; f) Z.-M. Wang, W.-S. Zhou, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2935–2944; g) J.G. Hill, B.E. Rossiter, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3607–3608; h) L. A. Reed III, Y. Ito, S. Masamune, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6468–6470.
- [3] a) R.M. Hanson and K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1922–1925.
- [4] a) J.K. Cha, W.J. Christ, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3943–3946; b) J.K. Cha, W.J. Christ, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3947–3950; c) G. Stork, M. Kahn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3951–3954; d) E.J. Witzemann, Wm.L. Evans, H. Hass, E.F. Schroeder in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 307–308; e) KMnO₄ auf Kieselgel: J.H. Clark, D.G. Cork, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 635–636.
- [5] R.S. Varma, K.P. Naicker, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 7463–7466.
- [6] a) W.P. Weber, J.P. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4907–4908; b) T. Ogino, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 177–180.
- [7] a) K.B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1986–1987; b) K. Akashi, R.E. Palermo, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2063–2066; c) V. Van Rhee, R.C. Kelly, D.Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1973–1976.
- [8] H.C. Kolb, M.S. Van Nieuwenhze, K.B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547.

3.4 Cycloadditionen

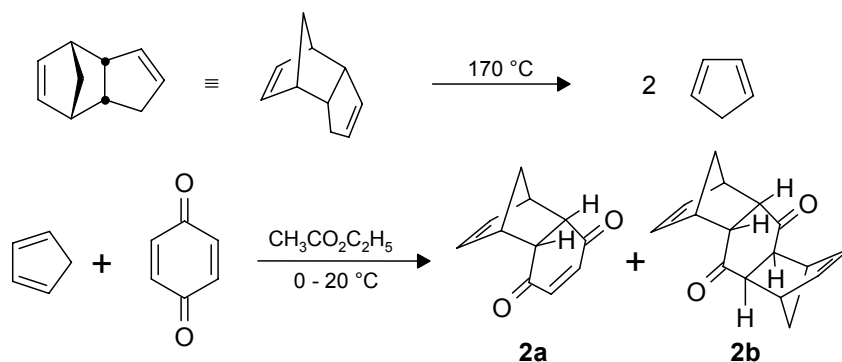
Einführung

- 3.4.1 [4+2]-Cycloaddition von in situ erzeugtem 1,3-Butadien mit Maleinsäureanhydrid zu 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**1**)

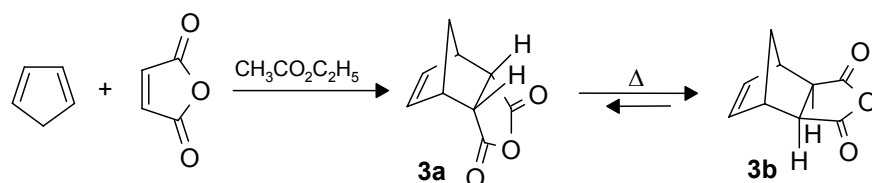


- 3.4.2 Darstellung von 1,3-Cyclopentadien durch thermische Spaltung von Dicyclopentadien (Cycloreversion).

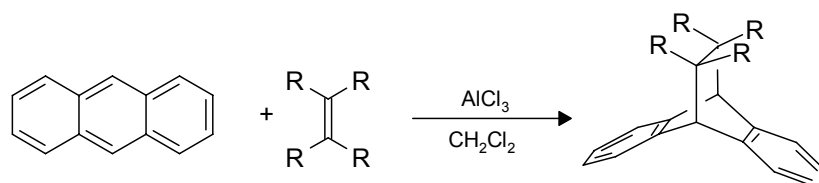
[4+2]-Cycloaddition von 1,3-Cyclopentadien mit *p*-Benzoquinon zum 1:1-Addukt (**2a**) und zum 2:1-Addukt (**2b**)



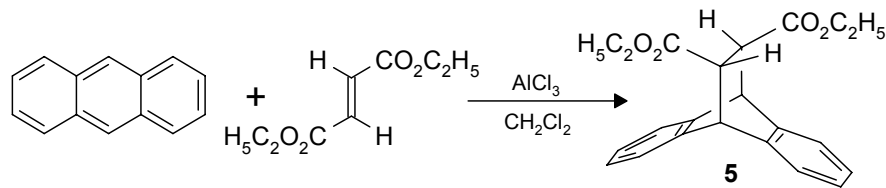
- 3.4.3 [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid zu *endo*-5-Bicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**3a**); Umwandlung des *endo*-Addukts **3a** in das *exo*-Addukt **3b**



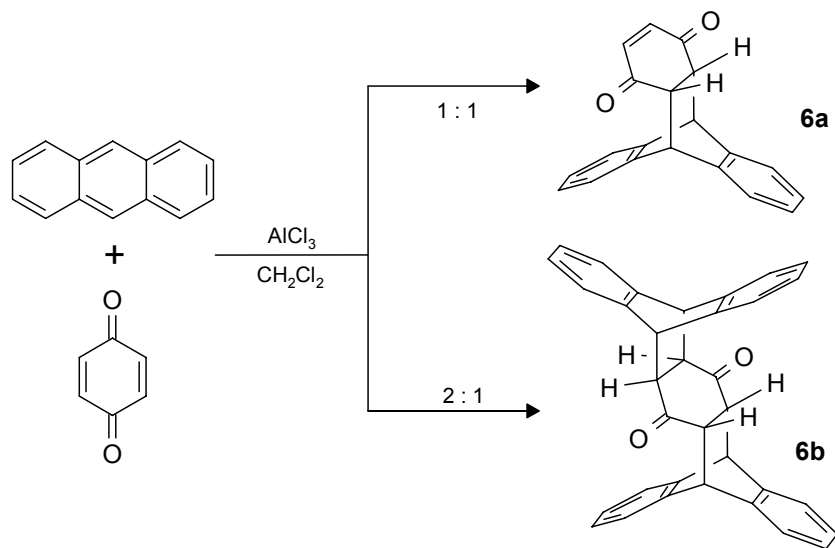
- 3.4.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für [4+2]-Cycloadditionen von Anthracen mit Dienophilen unter Aluminiumchlorid-Katalyse



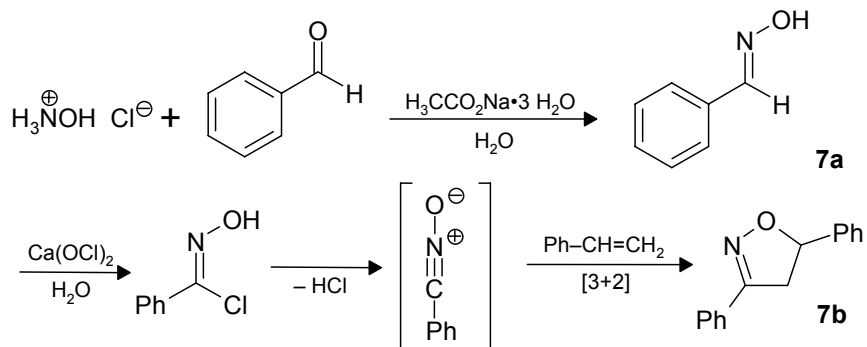
3.4.5 Cycloaddition von Anthracen mit Fumarsäurediethylester unter Aluminiumchlorid-Katalyse zu 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-*trans*-dicarbonsäurediethylester (**5**)



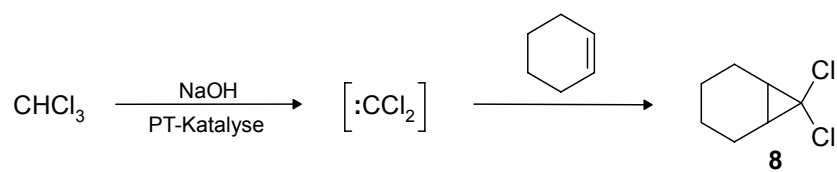
3.4.6 [4+2]-Cycloaddition von Anthracen mit 1,4-Benzochinon unter Aluminiumchlorid-Katalyse zum 1:1-Addukt (**6a**) und zum 2:1-Addukt (**6b**)



3.4.7 Reaktion von Benzaldehyd mit Hydroxylamin zu *E*-Benzaldoxim (**7a**). Chlorierung von **7a** zu Benzhydroxamsäurechlorid und anschließende [3+2]-Cycloaddition von in situ erzeugtem Benzonitriloxid mit Styrol zu 3,5-Diphenylisoxazolin (**7b**)

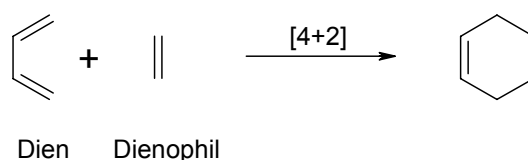


3.4.8 [2+1]-Cycloaddition von Cyclohexen mit in situ erzeugtem Dichlorcarben zu 7,7-Dichlornorcaran (**8**) (Phasen-Transfer Katalyse)



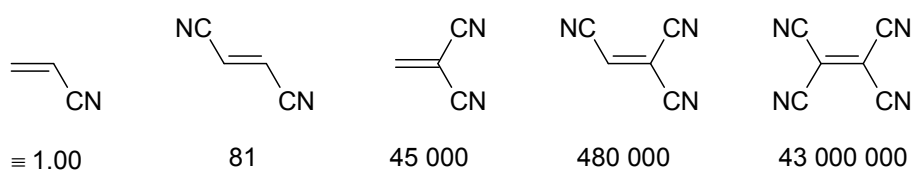
Einführung

- Als Cycloadditionen bezeichnet man die Reaktion von mindestens zwei Molekülen zu einem Ring, und zwar ohne Abspaltung von Molekülteilen. Bei der Ringbildung werden nur π -Bindungen, aber keine σ -Bindungen aufgehoben. Man klassifiziert diese Reaktionen unabhängig vom Mechanismus nach der **Zahl der beteiligten Atome** in den Partnern als [2+1]-, [2+2]-, [3+2]-, [4+2]-Cycloadditionen.
- Von dieser Klassifizierung ist streng zu unterscheiden die Einteilung nach der **Anzahl der π -Elektronen**, welche die Partner einbringen. So sind z.B. sowohl [3+2]- als auch [4+2]-Cycloadditionen als [4 π +2 π]-Cycloadditionen zu bezeichnen.
- Als [4+2]-Cycloaddition besitzt die **Diels-Alder-Reaktion**^[1,2] große präparative Bedeutung. Sowohl Dien als auch Dienophil, die nach dem allgemeinen Schema



reagieren, können sehr unterschiedlich substituiert sein. Dabei ist normalerweise das Dien die elektronenreiche Komponente (Substituenten z.B. $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OSiMe}_3$, $-\text{NR}_2$), das Dienophil die elektronenarme (Substituenten z.B. $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CHO}$, $-\text{RC}=\text{O}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}$), man spricht von **normalen Diels-Alder-Reaktionen**. Ist bei entsprechender Substitution das Dien die elektronenarme, das Dienophil die elektronenreiche Komponente, spricht man von **Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf**.^[1]

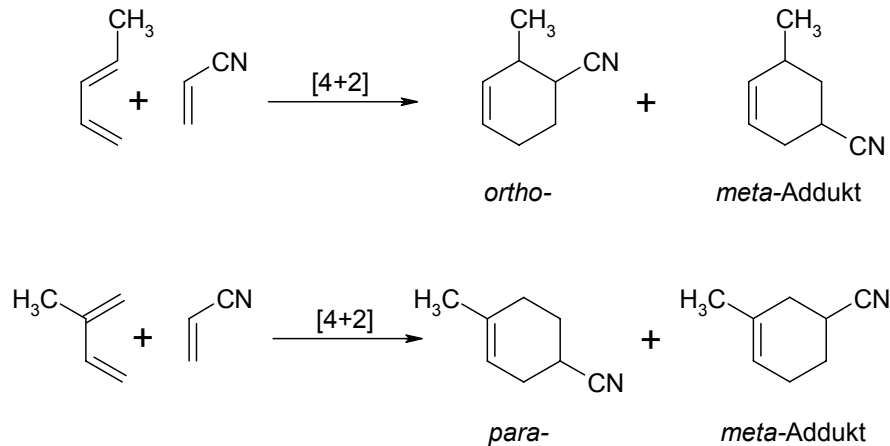
- *Diels-Alder-Reaktionen* sind grundsätzlich reversibel. Deshalb können [4+2]-Cycloaddukte beim Erhitzen wieder in die Komponenten gespalten werden (vgl. „Dicyclopentadien“ \rightarrow 2 Cyclopentadien, Vers. 3.4.2).
- Die Reaktivität der Dienophile wächst mit der Zahl und Stärke der elektronenziehenden Gruppen, sofern diese den Übergangszustand der Cycloaddition nicht sterisch behindern. Beispielsweise findet man folgende relative Reaktionsgeschwindigkeiten für Cyclopentadien als Dien:^[1,3]



Damit wird verständlich, dass sich Diels-Alder-Reaktionen besonders mit Dienophilen, die Carbonylgruppen enthalten, durch Lewis-Säuren (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 usw.) stark katalysieren lassen.

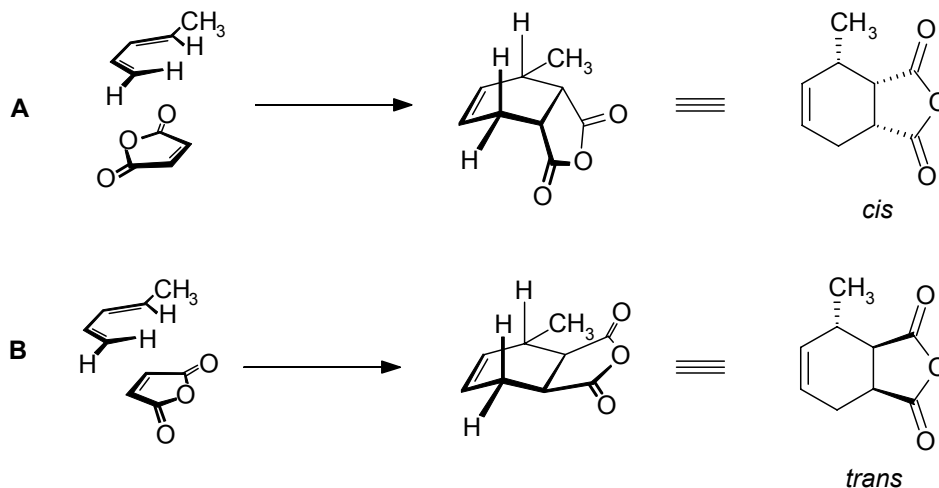
Sowohl die Reaktivität wie die unten besprochene Regioselektivität bei *Diels-Alder*-Reaktionen können mit Hilfe der **Frontier-Molecular-Orbital-Methode** (FMO-Methode) interpretiert werden.

- Tragen sowohl das Dien als auch das Dienophil einen Substituenten, so sind als Ergebnis **regioisomerer** Cycloadditionen zwei **konstitutionsisomere** Cycloaddukte zu erwarten, z.B..^[4]



1-Substituierte Diene liefern mit monosubstituierten Dienophilen bevorzugt *ortho*-Addukte, 2-substituierte Diene bilden bevorzugt *para*-Addukte.

- Mit 1-substituierten Dienen können *cis*- bzw. *trans*-Isomere entstehen, je nachdem, ob die Cycloaddition aus einer Vororientierung mit maximaler (**A**) oder minimaler (**B**) π -Bindungsüberlappung erfolgt. Die *cis*-Addukte werden bevorzugt gebildet.^[5]

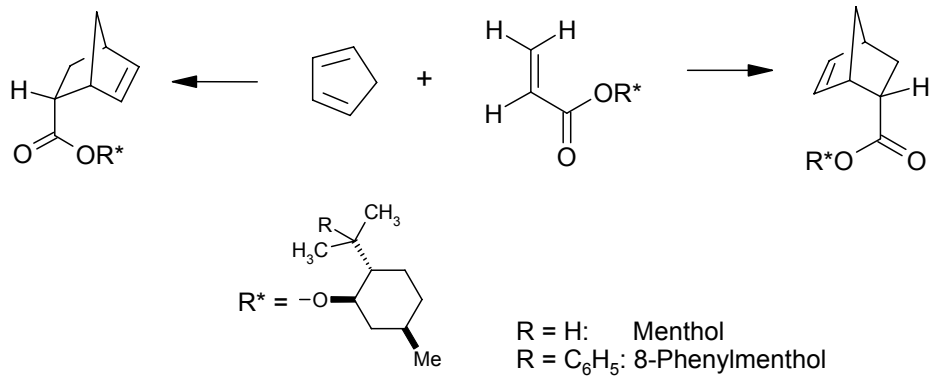


- Bei Verwendung cyclischer Diene führt die *Diels-Alder*-Reaktion zu Bicyclen, z.B.:

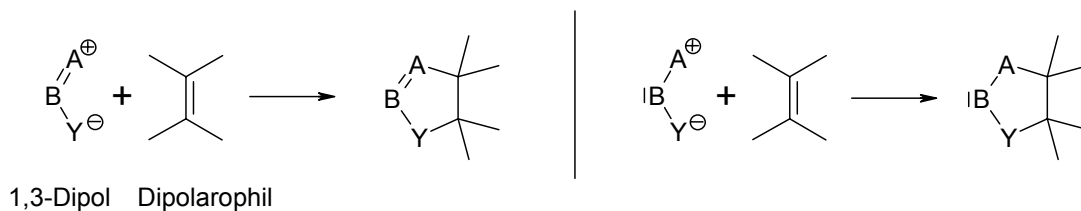


Die *endo*-Addukte werden bevorzugt gebildet.

- **Enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen** wurden bereits seit 1963, insbesondere aber in den letzten Jahren intensiv untersucht.^[6] In vielen Fällen wurden Acrylsäureester mit optisch aktiven Alkoholen als Dienophile eingesetzt. Optisch aktive Alkohole sind z.B. Menthol und 8-Phenylmenthol. Mit Cyclopentadien als Dien und Et_2AlCl oder $\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ wurden für die *endo*-Addukte (bei -20 bis -100 °C) Enantiomerenüberschüsse (*ee*) von 95–99% erzielt.

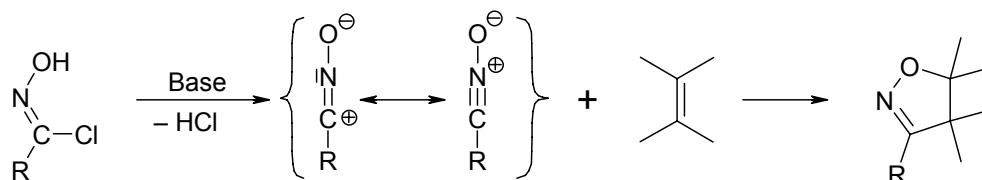


- Durch [3+2]-Cycloadditionen von 1,3-Dipolen und einem Dipolarophil (**1,3-Dipolare Cycloadditionen** nach *R. Huisgen*) ist eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Fünfring-Heterocyclen zugänglich.^[7]

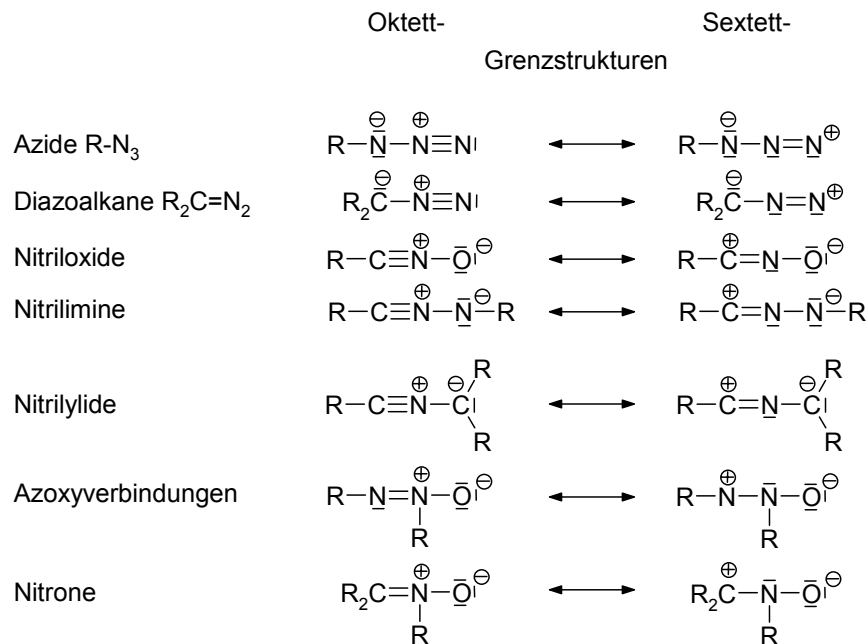


- Die wichtigsten 1,3-Dipole enthalten mindestens zwei Heteroatome (N, O, S). Die 1,3-Dipole werden meist in Substanz eingesetzt oder in situ aus stabilen Vorstufen erzeugt. Die **Regio- und Stereoselektivitäten** der [3+2]-Cycloadditionen ähneln denen der [4+2]-Cycloadditionen.

Als charakteristisches Beispiel eines intermediär erzeugten 1,3-Dipols wird in diesem Kapitel ein Nitroxid eingesetzt.^[7, 8]



Die wichtigsten 1,3-Dipole sind:^[7]



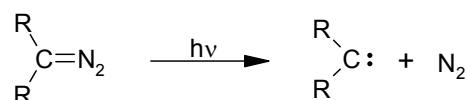
Azide, Diazoalkane, Azoxyverbindungen und Nitrone sind stabile 1,3-Dipole; Nitroxide, Nitrilimine und Nitrilylide treten häufig als reaktive Zwischenstufen auf, lassen sich jedoch bei entsprechender Stabilisierung durch Substituenten auch isolieren.

- Die reaktiven Teilchen bei der [2+1]-Cycloaddition an Alkene sind **Carben-Zwischenstufen**, 2-bändige Kohlenstoffverbindungen mit einem Kohlenstoff-Sextett und entsprechend stark ausgeprägter Elektrophilie. Carbene mit starken Donorsubstituenten R (R = OR', SR', NR'₂) zeigen nucleophile Reaktivität.^[9]

Man unterscheidet Carbene, die im Grundzustand als Singulett (z.B. R = Hal) bzw. als Triplett (z.B. R = H, Alkyl, Aryl, CN) vorliegen.

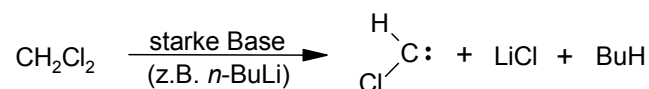


- Die wichtigsten Zugänge zu Carbenen sind:
 - Photolyse oder Thermolyse von Diazoalkanen.^[10]

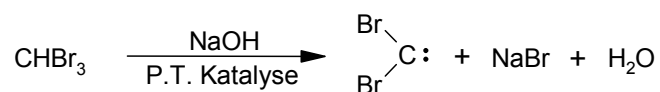


Der Grundkörper ist durch Photolyse von Diazomethan zugänglich (R = H).

- α -Eliminierung zu Halogencarbenen:^[11]

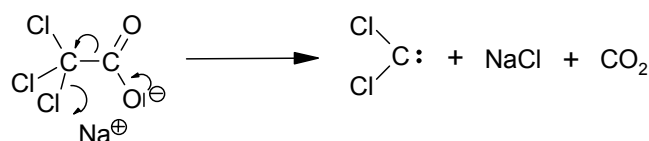


- Wenn die CH-Acidität der Edukte $pK_s \leq 20$ ist, gelingt die α -Eliminierung bereits mit wässriger NaOH besonders leicht unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse. Diese Methode ist deshalb auf die Darstellung von Dihalogencarbenen limitiert.^[12]

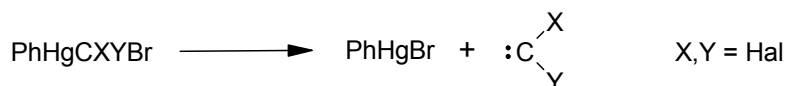


Obwohl Dihalogencarbene durch Wasser zu CO und Formiat hydrolysiert werden, gelangen unter den besonderen Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse Cyclopropanierungen in hohen Ausbeuten.

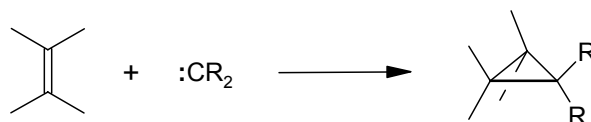
- Eine Methode zur **basenfreien Erzeugung** von Dichlorcarbenen ist die Thermolyse von Natriumtrichloracetat in einem organischen Solvens bei 80 °C.^[13a]



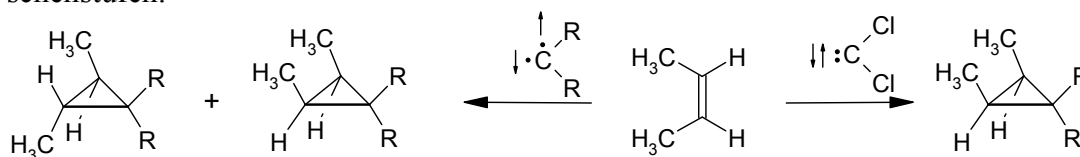
Die Thermolyse von Phenyl(bromdihalomethyl)quecksilber bei 80 °C liefert generell Dihalogencarbene:^[13b-e]



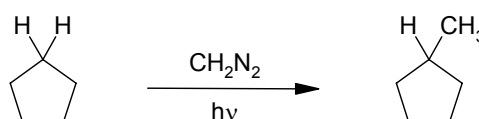
- Die wichtigste Reaktion der Carbene ist die elektrophile [2+1]-Addition an CC-Doppelbindungen unter Bildung von Cyclopropanen (Cyclopropanierung).^[14]



- Die Cycloaddition von Singulett-Carbenen (z.B. :CCl_2) verläuft synchron und stereospezifisch, Triplett-Carbene reagieren nicht stereospezifisch über diradikalische Zwischenstufen.^[14]



- Viele Carbene, insbesondere das hochreaktive Methylen (:CH_2), gehen neben [2+1]-Cycloadditionen auch **CH-Insertionen** ein, z.B.



Cyclopropanierungen ohne Insertionen erreicht man mit der **Methylierung nach Simmons und Smith** ($\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn-Cu}$), hierbei liegt kein freies Carben (:CH_2) vor, sondern ein Carbenoid.^[15]

Literatur

- [1] a) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; b) C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1663–1690; c) J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 233–252; d) M.C. Kloetzel, *Org. React.* **1948**, *4*, 1–59; e) H.L. Holmes, *Org. React.* **1948**, *4*, 60–173.
- [2] a) W. Caruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, **1990**; b) W. Caruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3rd Ed., Cambridge, **1986**, S. 184–255.
- [3] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3183–3207.
- [4] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569–593.
- [5] a) J.E. Baldwin, V.P. Reddy, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5264–5267; b) K. Alder, W. Günzl, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 809–825; c) P. Müller, G. Bernardinelli, D. Rodriguez, J. Pfyffer, J.P. Schaller, *Chimia* **1987**, *41*, 244–245.
- [6] a) G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman, *Mod. Synth. Methods* **1986**, *4*, 261–306; b) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840–854; c) M.J. Taschner, *Org. Synth. Theory Appl.* **1989**, *1*, 1–101; d) R. Tripathy, P.J. Carroll, E.R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6743–6744; e) R. Tripathy, P.J. Carroll, E.R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7630–7640; f) R. Rieger, E. Breitmeier, *Synthesis* **1990**, 697–701; g) W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin, F. Moffatt, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2545–2548; h) H.M. Walborsky, L. Barash, T.C. Davis, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 2333–2351; i) D.A. Evans, K.T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1238–1256; j) K. Narasaka, *Synthesis* **1991**, 1–11; k) E.J. Corey, N. Imai, H.Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728–729; l) E.J. Corey, H.E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908–6909; m) E.J. Corey, H.E. Ensley, C.A. Parnell, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1610–1612; n) D.A. Evans, K.T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4261–4263.
- [7] a) A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1984**; b) R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2421–2439; c) K.V. Gothelf, K.A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863–909.
- [8] A. Barco, S. Benetti, G.P. Pollini, P.G. Baraldi, M. Guarneri, D. Simoni, C. Gandolfi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4518–4524.
- [9] a) R.A. Moss, *Carbenes*, John Wiley & Sons, New York, **1973**, S. 153–304; b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl. Academic Press, New York, **1971**, S. 85–122, 267–406; c) W.E. Parham, E.E. Schweizer, *Org. React.* **1963**, *13*, 55–90.
- [10] a) R.A. Moss, *Carbenes*, John Wiley & Sons, New York, **1973**, S. 1–151; b) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds*, Academic Press, New York, **1986**, S. 170–184.
- [11] a) J. Hine, A.M. Dowell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2688–2692; b) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 689–697; c) G. Köbrich, H.R. Merkle, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1782–1792; d) G.L. Closs, L.E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5723–5728; e) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15–27; f) E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 3rd Ed., VCH Weinheim, **1993**; g) R.K. Lengel, R.N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7495–7499.
- [12] a) W.P. Weber, G.W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer, New York, **1977**, Kap. 2–4; b) E.V. Dehmlow, J. Schönefeld, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *744*, 42–50; c) E.V. Dehmlow, U. Fastabend, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1241–1242; d) M. Makosza, M. Fedorynski, *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 375–422.

- [13] a) W.E. Parham, E.E. Schweizer, *Org. React.* **1963**, *13*, 55–90; b) D. Seyferth, C.K. Haas, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1620–1624; c) D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 65–74; d) D. Seyferth, D.C. Mueller, R.L. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1562–1563; e) D. Seyferth, J.Y.P. Mui, J.M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4953–4959.
- [14] a) P.S. Skell, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1427–1428; b) P.S. Skell, A.Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5430–5433; c) R.C. Woodworth, P.S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3383–3386.
- [15] H.E. Simmons, T.L. Cairns, S.A. Vladuchick, C.M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1–131.