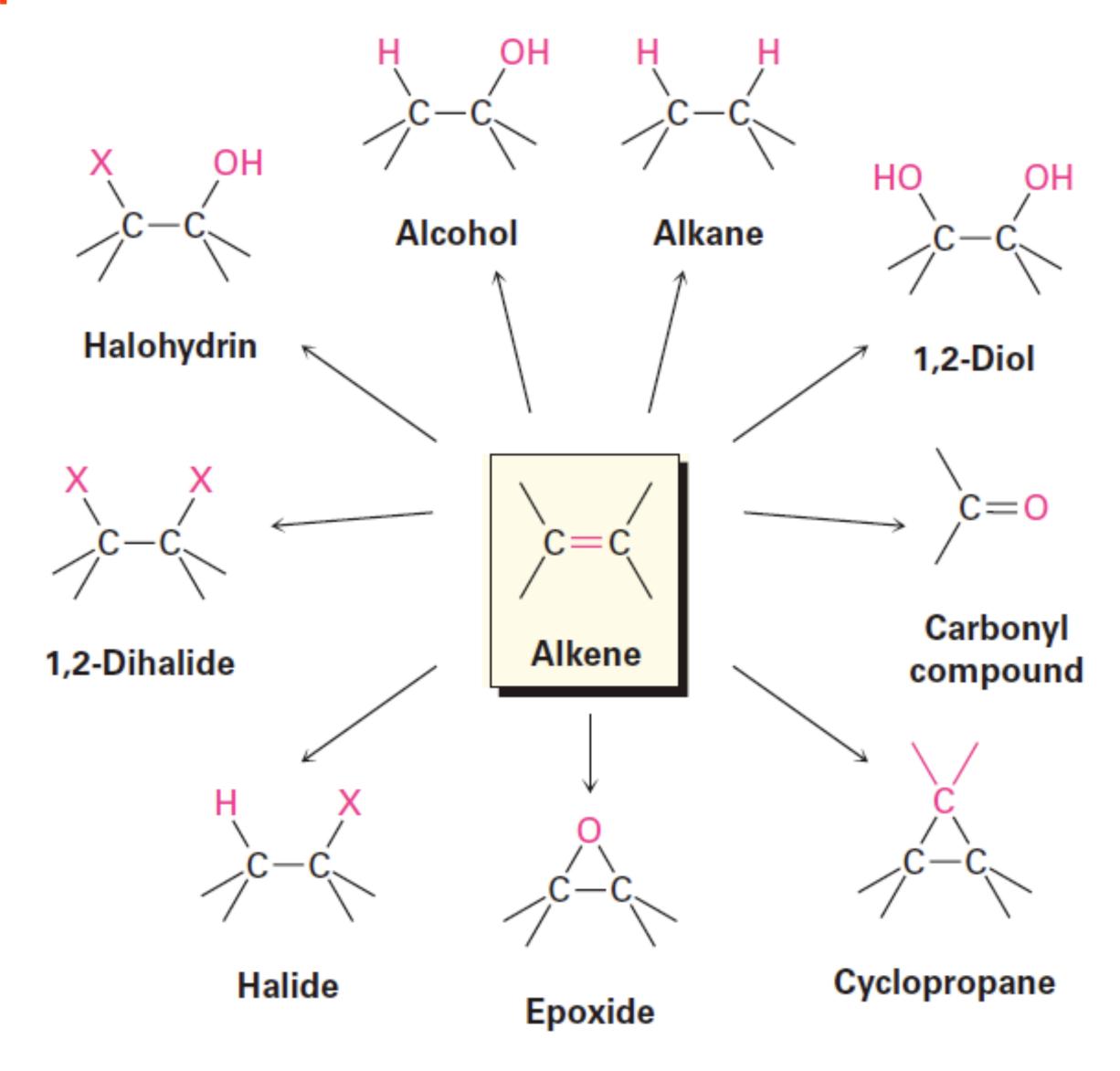
- (1) Addizione di acqua e acidi alogenidrici agli alcheni. Stabilità dei carbocationi.
- (2) Trasposizione dei carbocationi.
- (3) Regioselettività delle reazioni di addizione elettrofila (Regola di Markovnikov).
- (4) Addizione radicalica (anti-Markovnikov).
- (5) Idroborazione-ossidazione degli alcheni.
- (6) Addizione di alogeni agli alcheni.
- (7) Addizione di un perossiacido agli alcheni (epossidazione).
- (8) Addizione di ozono agli alcheni (ozonolisi).
- (9) Stereochimica delle reazioni di addizione agli alcheni: reazione regioselettiva, stereoselettiva o stereospecifica.

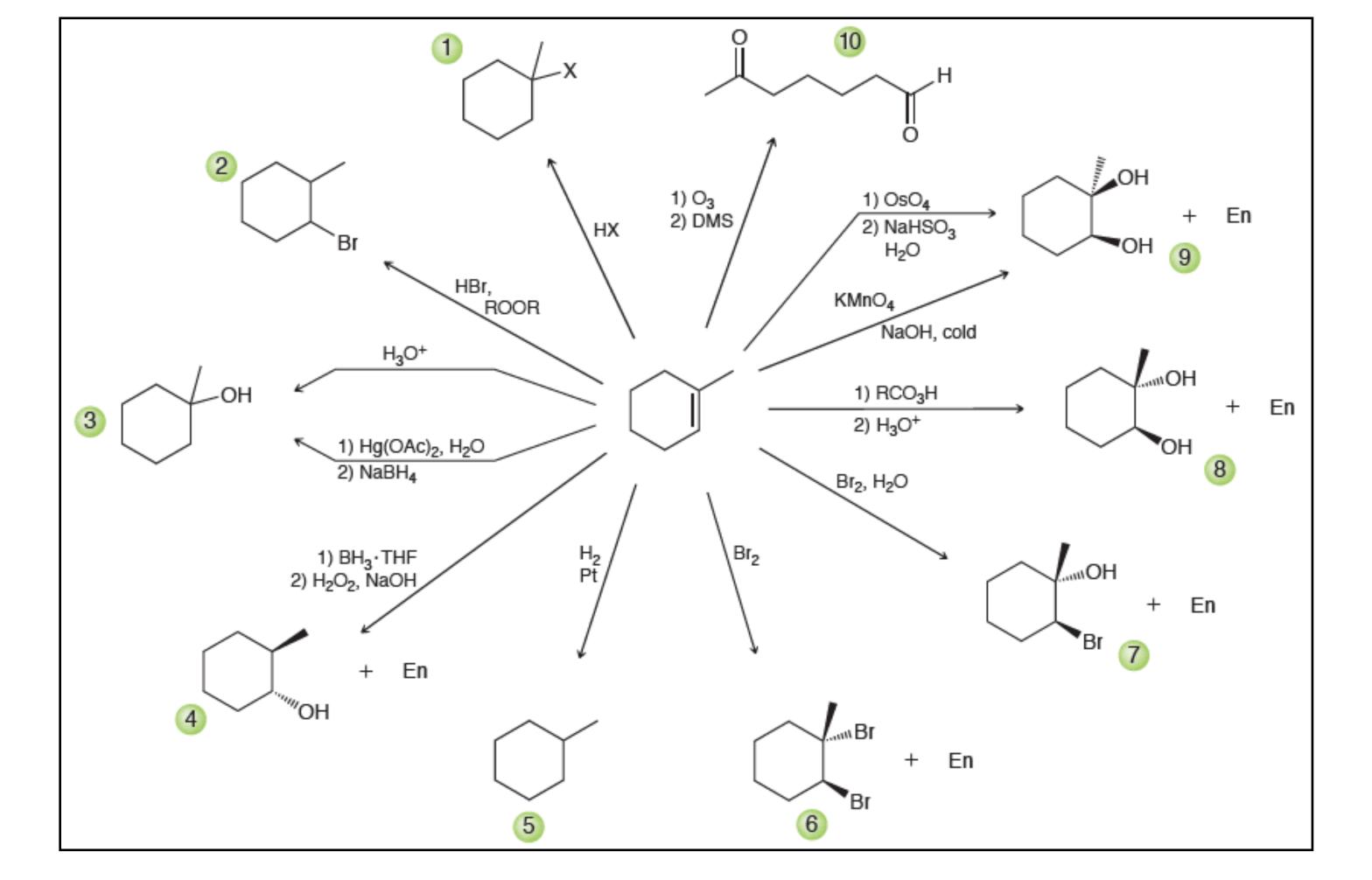
Tipi di reazioni organiche: Addizione, eliminazione e sostituzione.

1-Butene

2-Butene







- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- 4. Hydroboration-oxidation
- 8. Anti dihydroxylation

- 2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov) 5. Hydrogenation

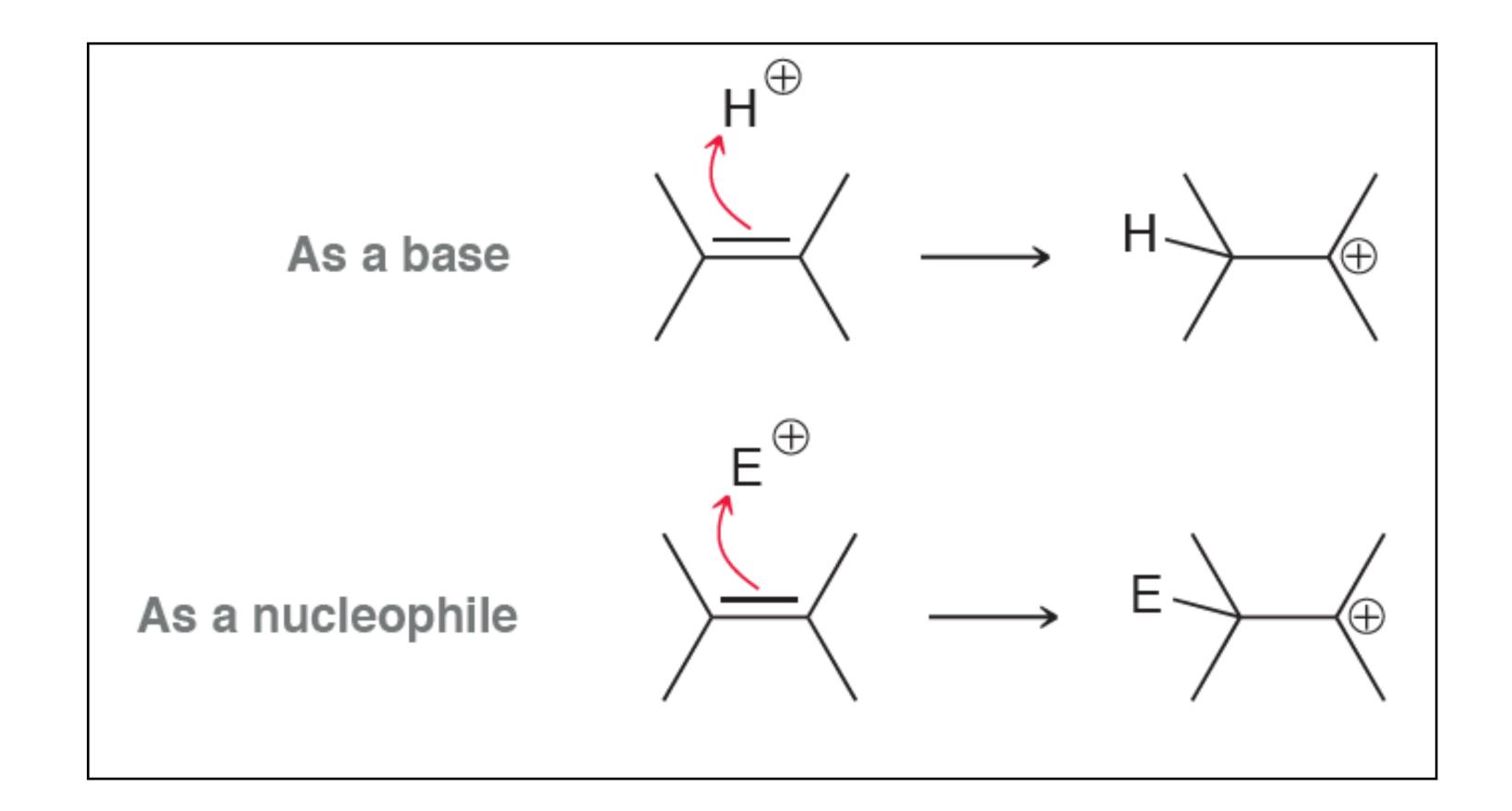
9. Syn dihydroxylation

- Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- Bromination

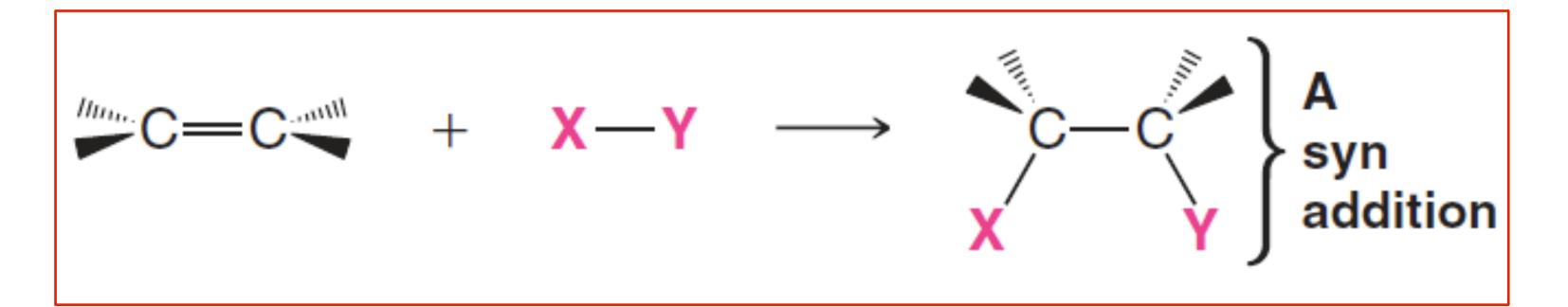
- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation

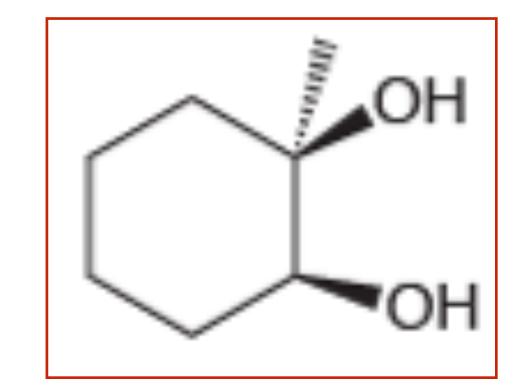


TABLE 9.1 SOME COMMON TYPES OF ADDITION REACTIONS			
TYPE OF ADDITION REACTION			NAME
<u>\</u>	Addition of H and X	H X	Hydrohalogenation (X=Cl, Br, or I)
<u>\</u>	Addition of H and OH	Н	Hydration
<u></u>	Addition of H and H	H	Hydrogenation
<u></u>	Addition of X and X	X	Halogenation (X =Cl or Br)
<u></u>	Addition of OH and X	но	Halohydrin formation (X=Cl, Br, or I)
<u></u>	Addition of OH and OH	но	Dihydroxylation

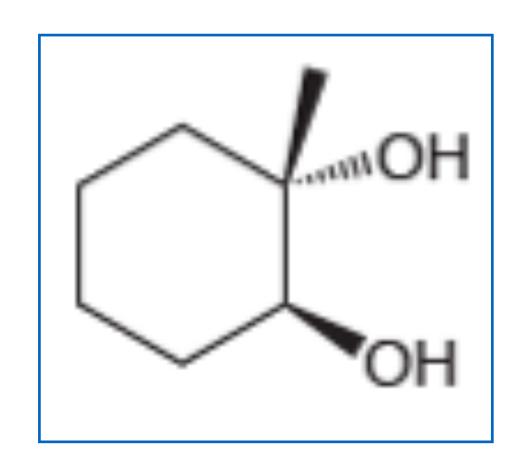


Adição à ligação Dupla SIN





Adição à ligação Dupla ANTI





- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- Hydroboration-oxidation
- Anti dihydroxylation

- Hydrohalogenation (anti-Markovnikov)
- Hydrogenation

Syn dihydroxylation

Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration 6. Bromination

- Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation



Le reazioni degli alcheni · La stereochimica delle reazioni di addizione

$$C = C + H - Br$$

$$C = C + H$$

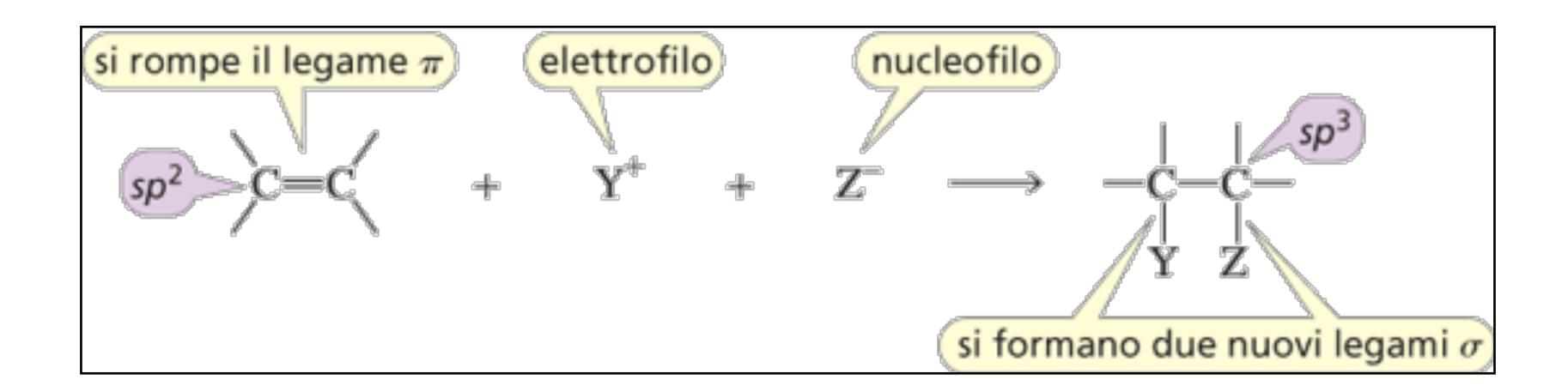


FIGURA 5.4 MECCANISMO: Reazione di addizione elettrofila di HBr all'etilene. La reazione avviene in due stadi che coinvolgono entrambi interazioni elettrofilo-nucleofilo.

L'HBr elettrofilo viene ettaccato dagli elettroni π del doppio legame e si forma un nuovo legame σ C—H. Questi lascia l'altro atomo di carbonio con una carica + ed un orbitale p vuoto.

 Br^- dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente: si forma un legame σ C—Br e si ottiene il prodotto neutro di addizione.

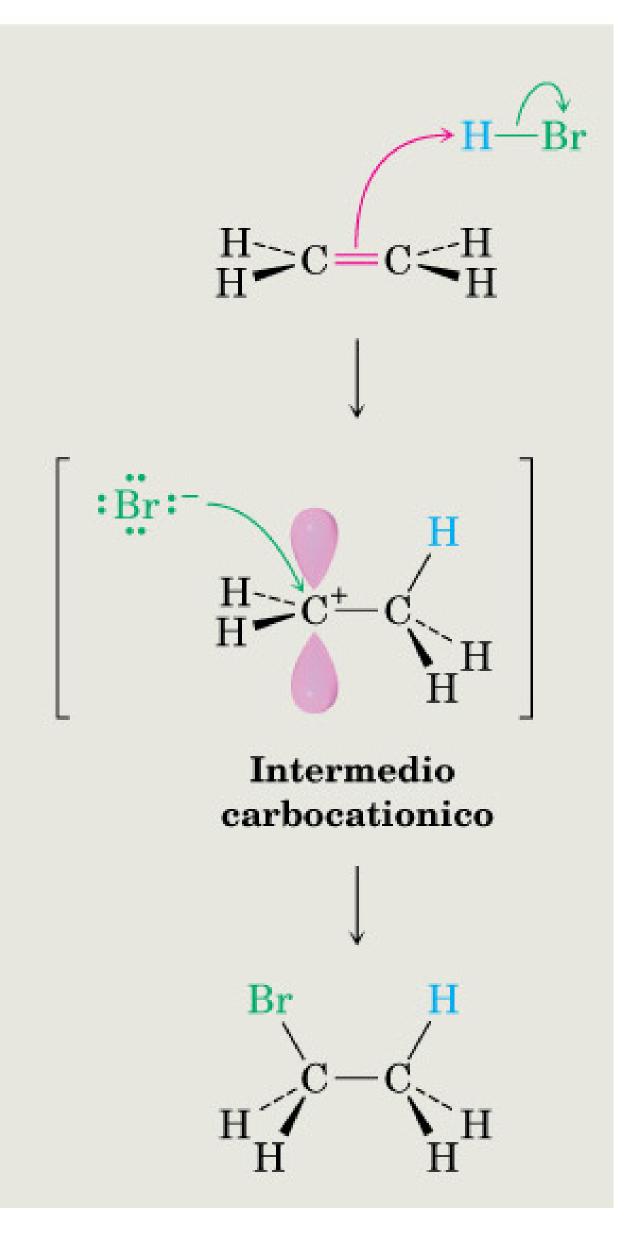
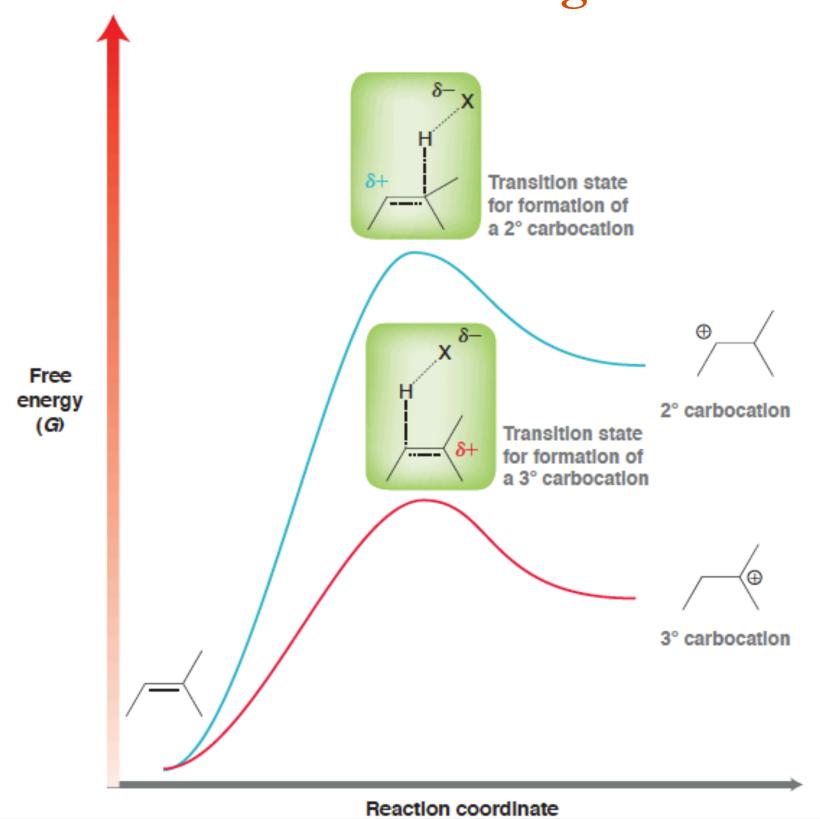
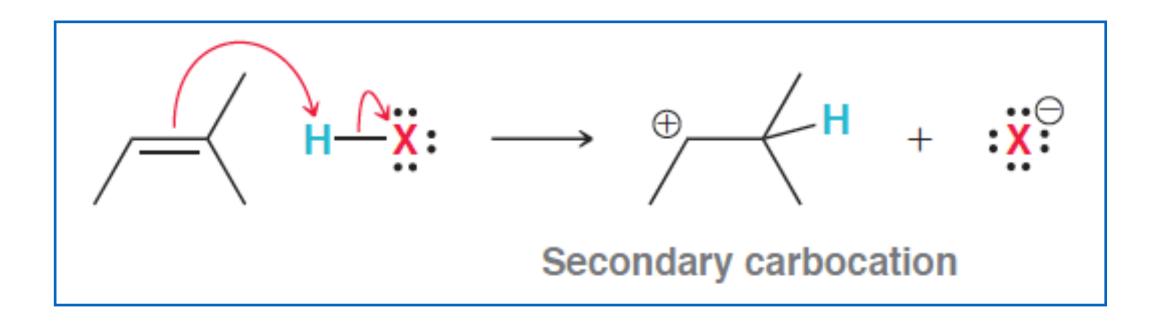
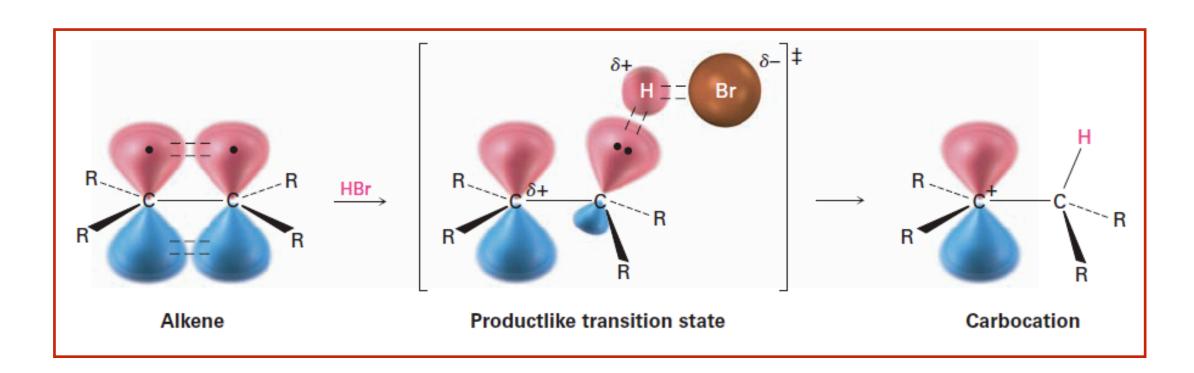
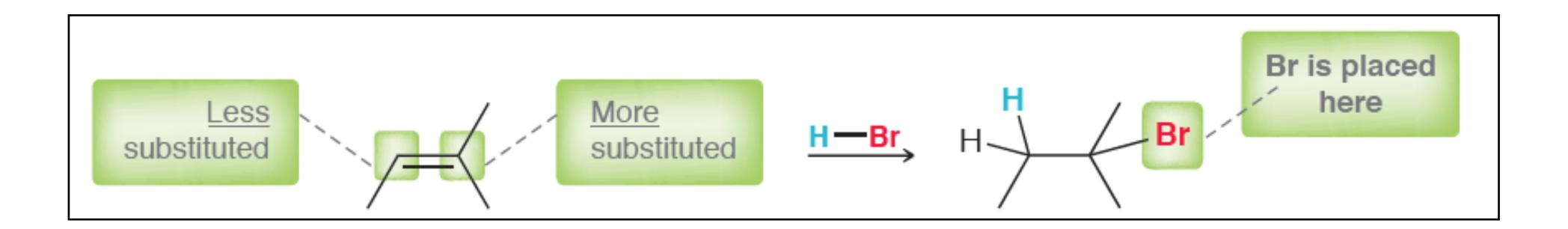


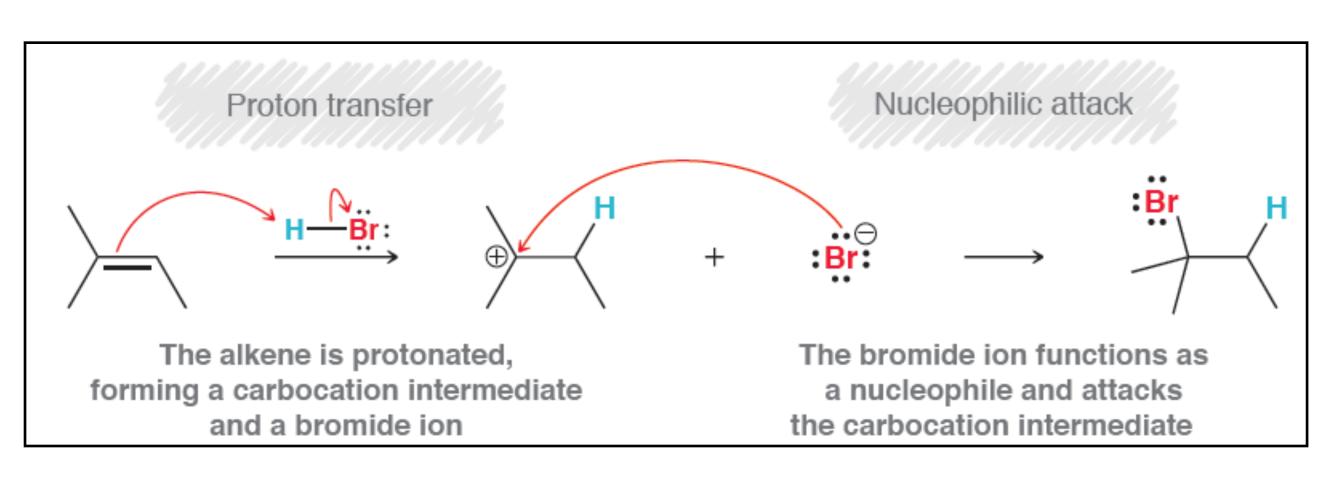
Diagramma energetico per la formazione di carbocátion

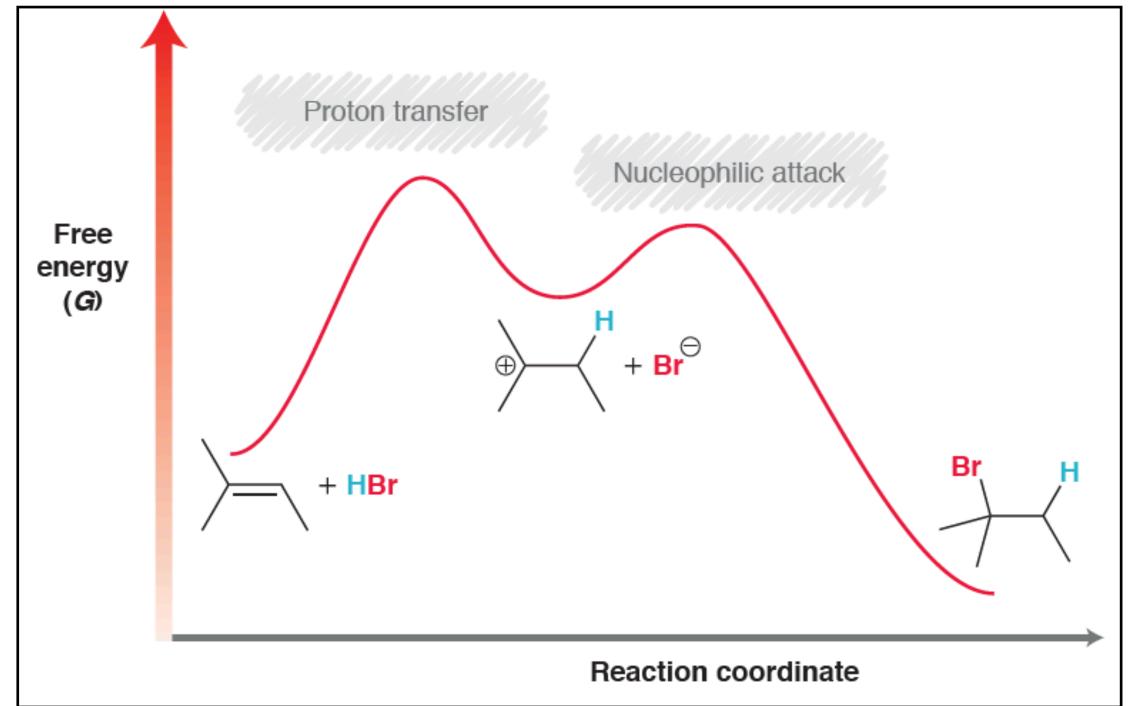






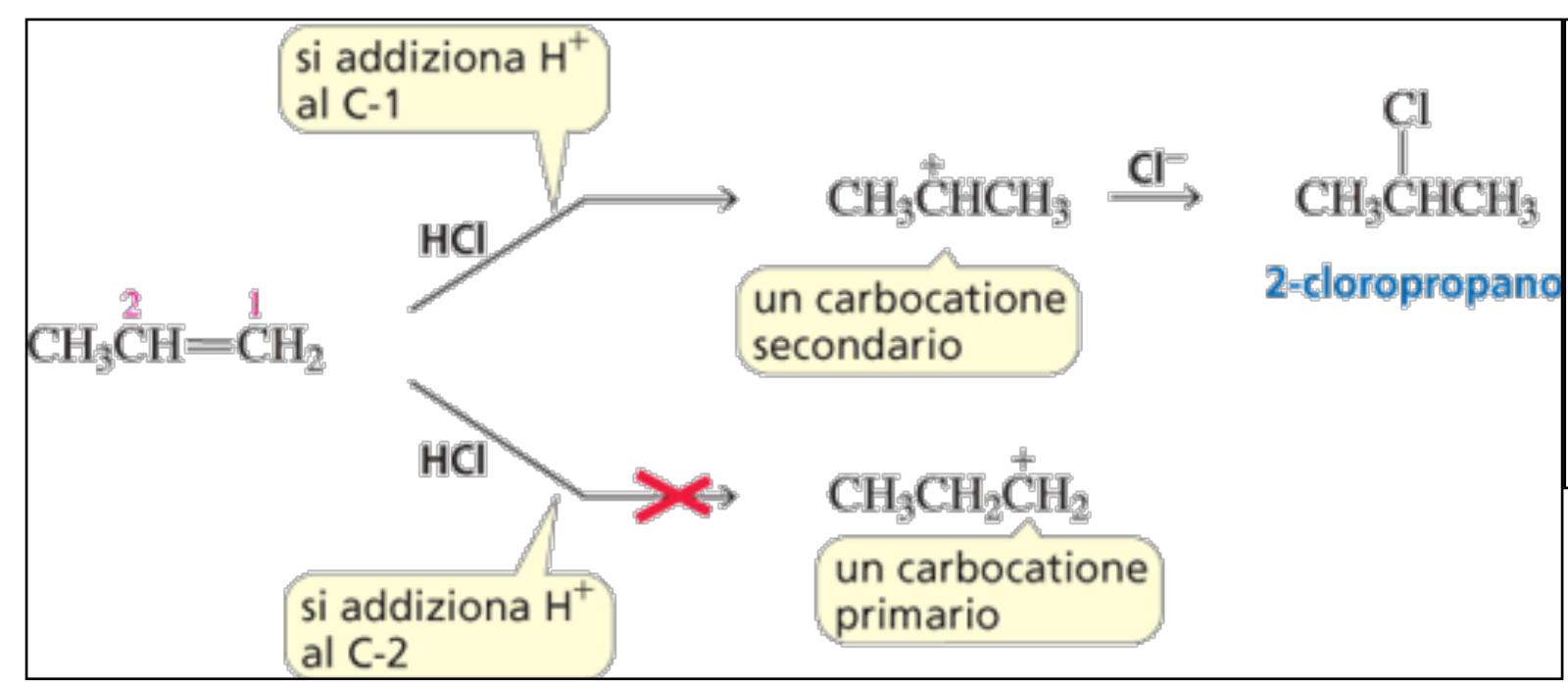


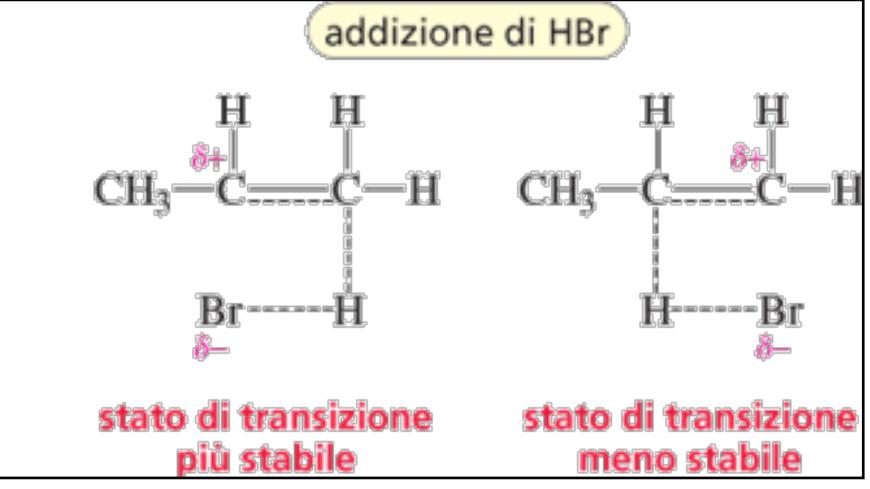


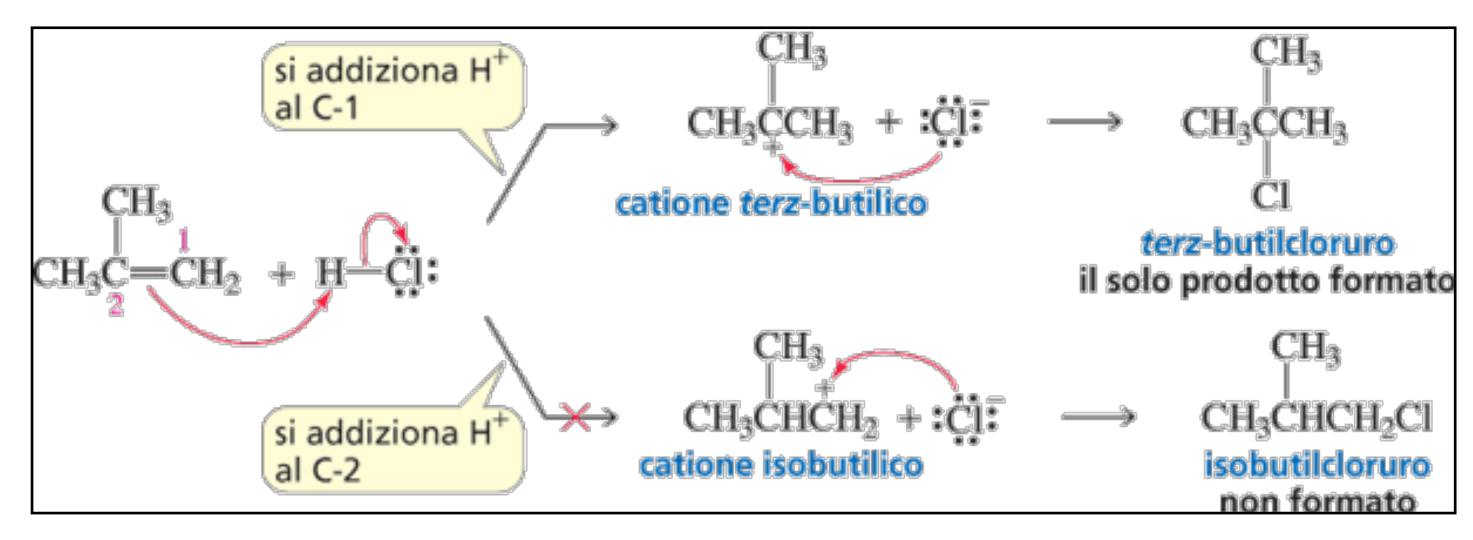




REGIOSELETTIVITÀ DELLE REAZIONI DI ADDIZIONE ELETTROFILA

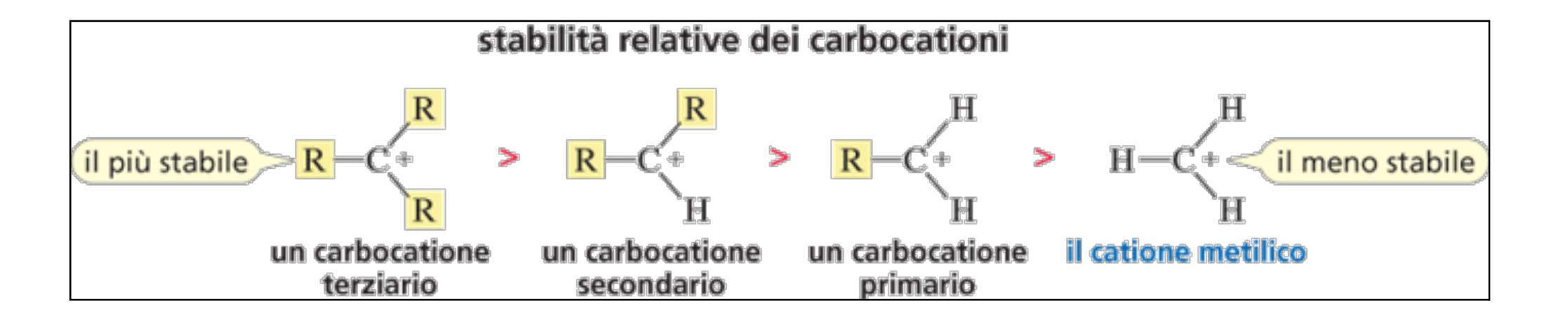


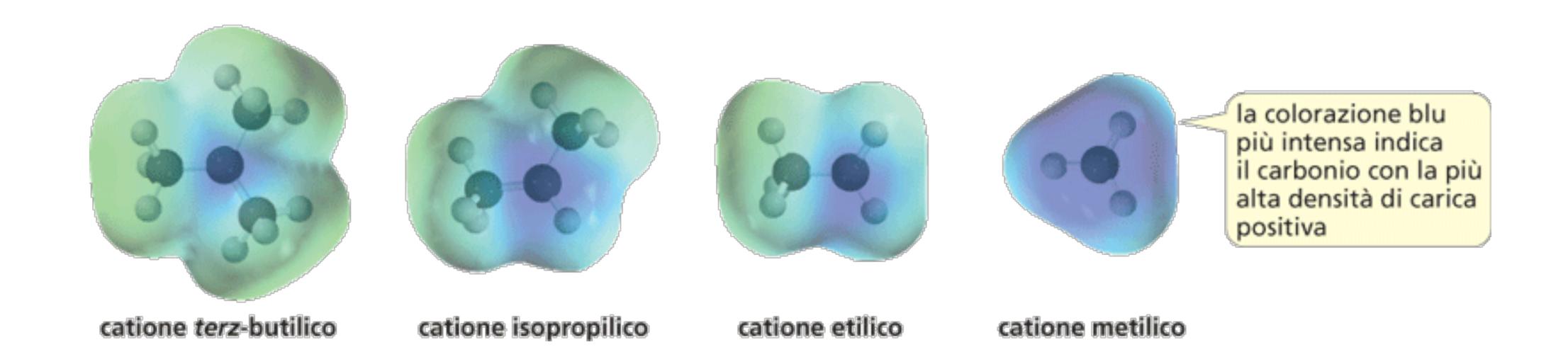




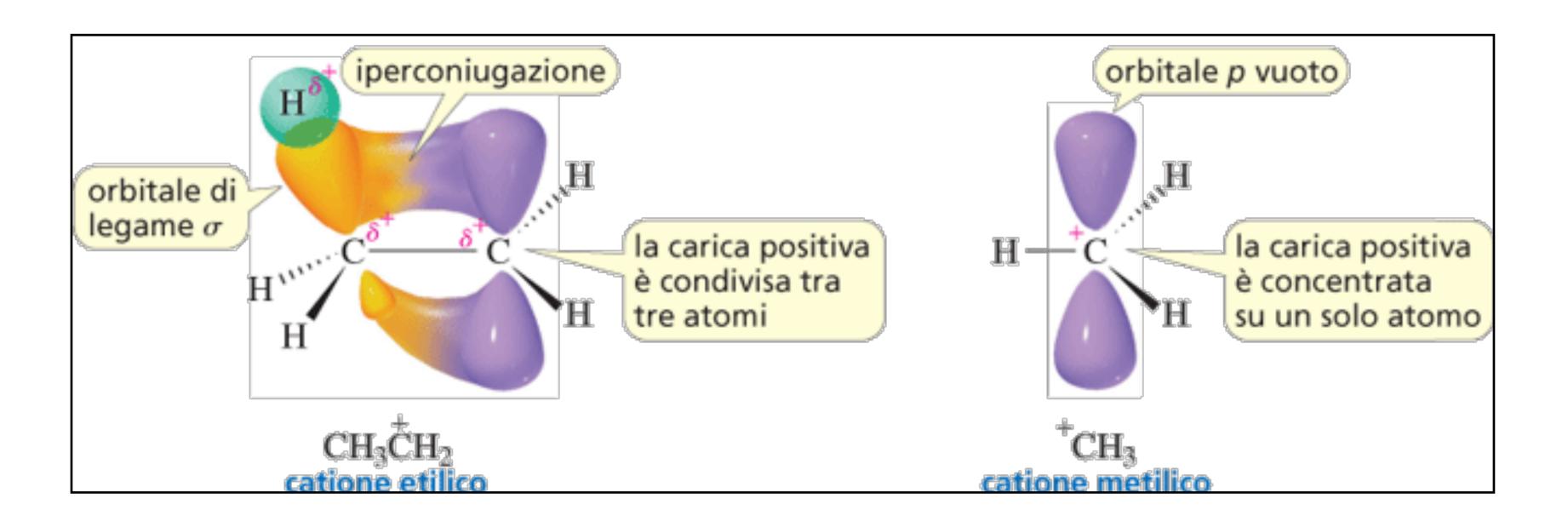


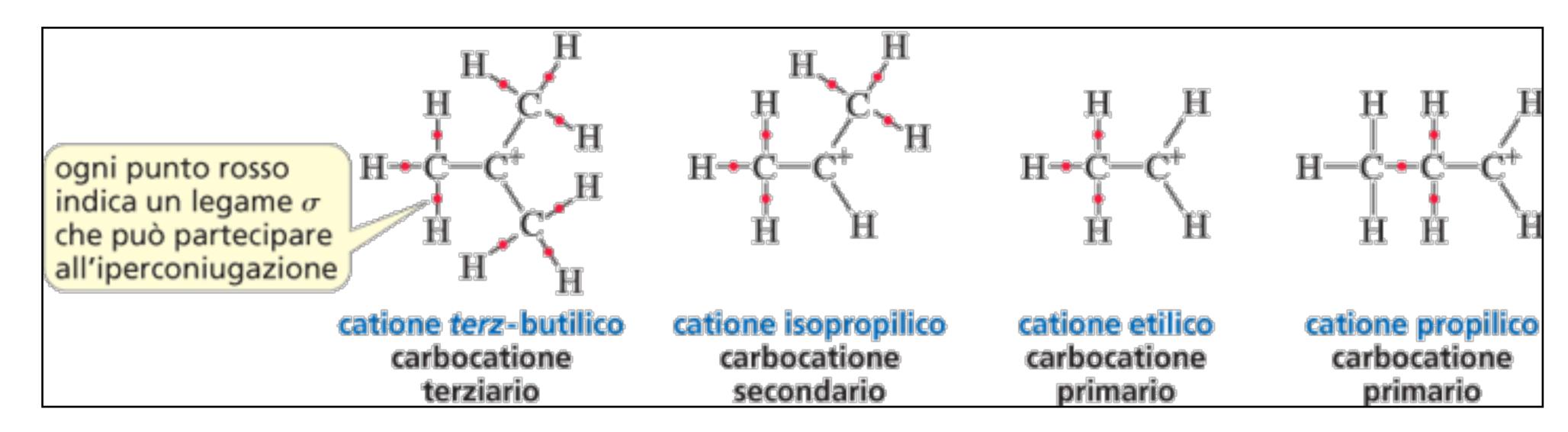
STABILITÀ DEI CARBOCATIONI



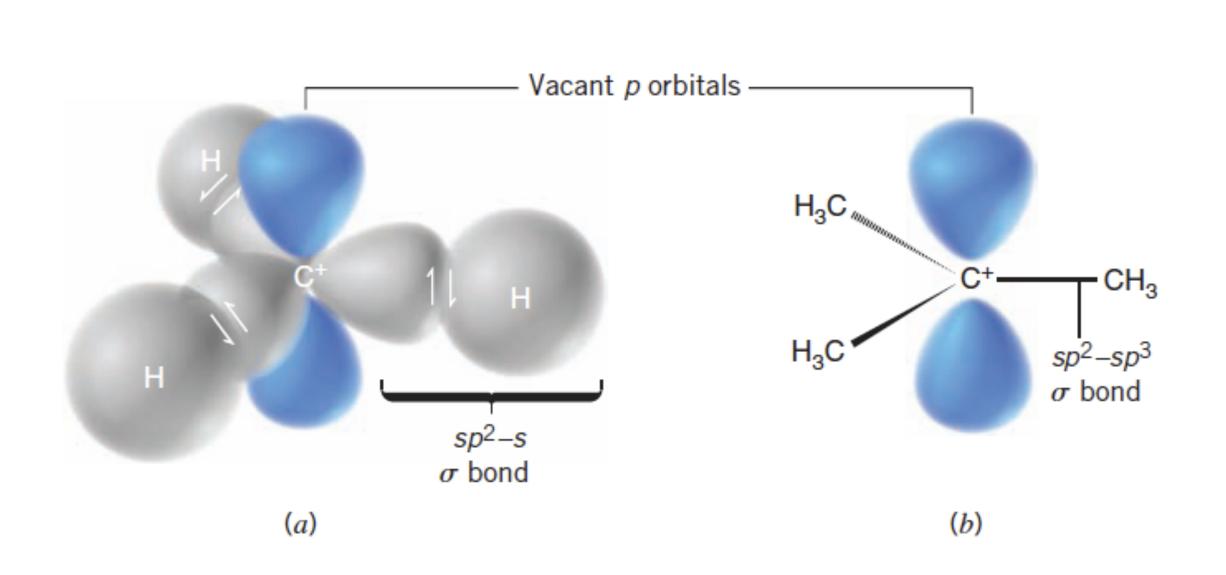


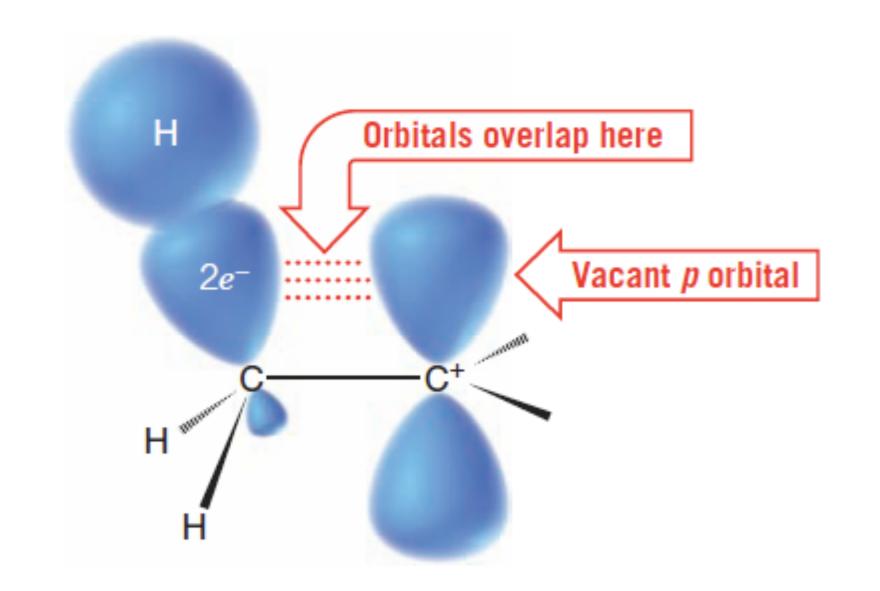
STABILITÀ DEI CARBOCATIONI: IPERCONIUGAZIONE

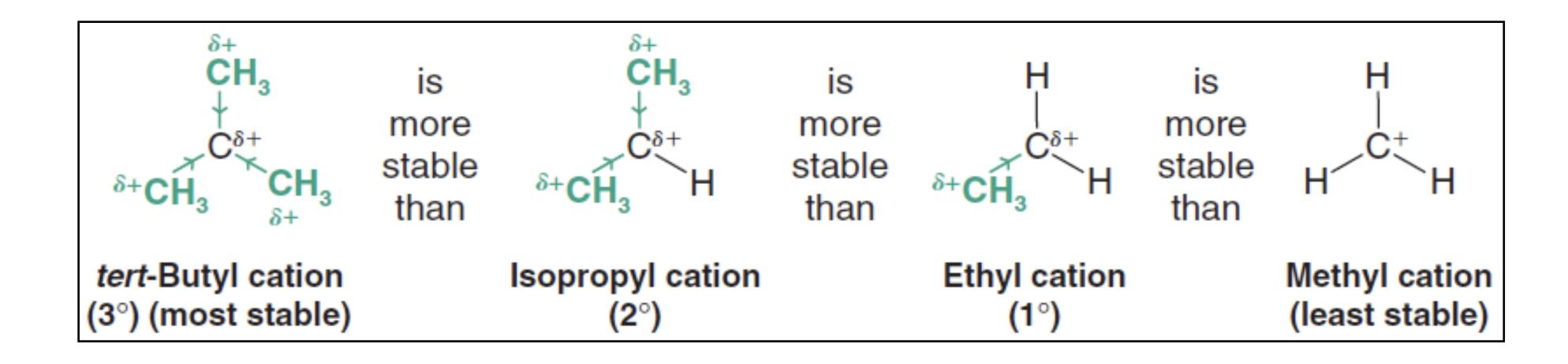




STABILITÀ DEI CARBOCATIONI: IPERCONIUGAZIONE







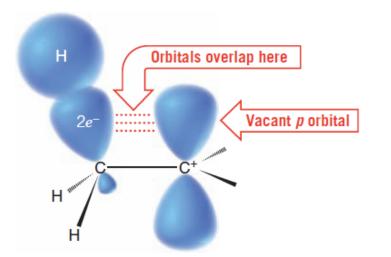
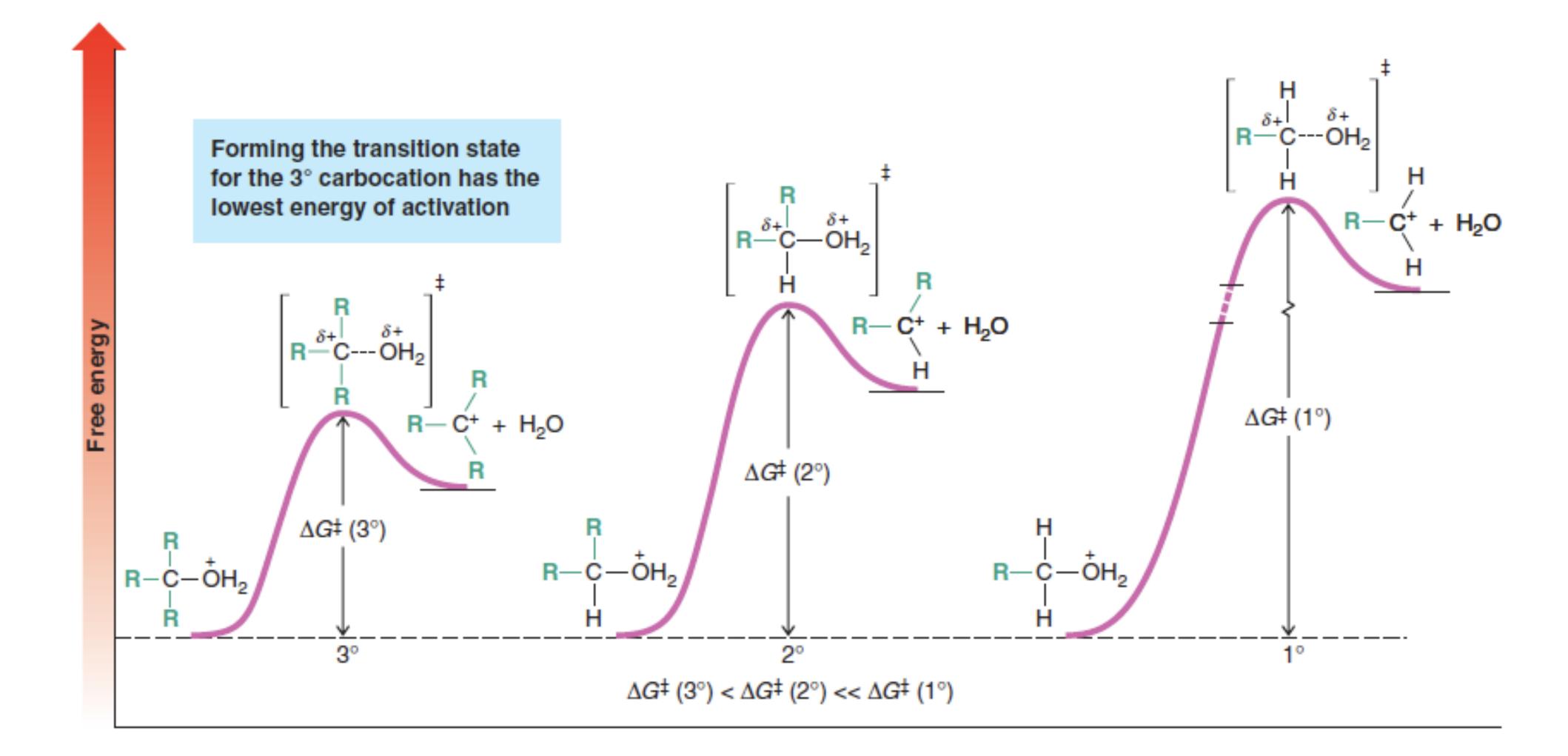


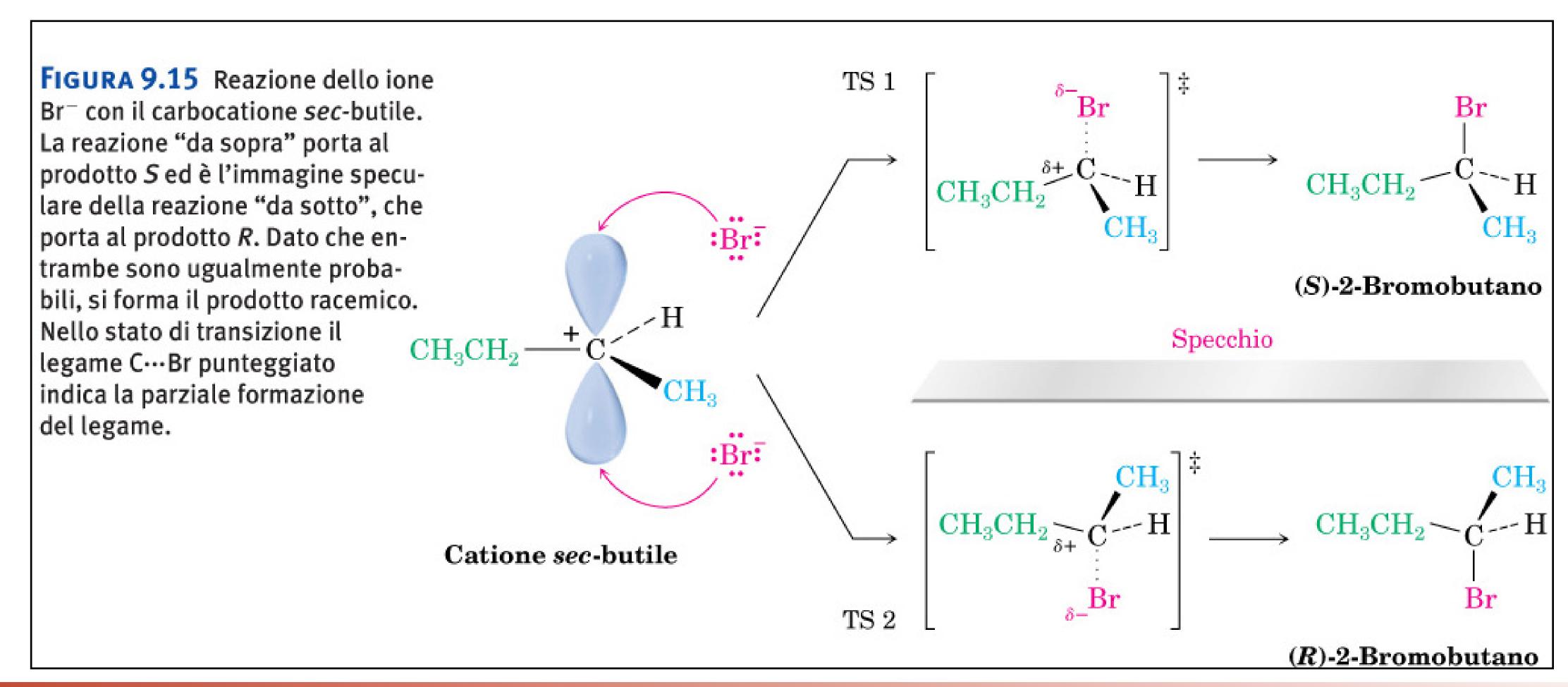
Diagramma di energia libera Per la formazione dei carbocationi a partire Dagli alcoli protonati.



Stereochimica delle reazioni di addizione all'alcheno

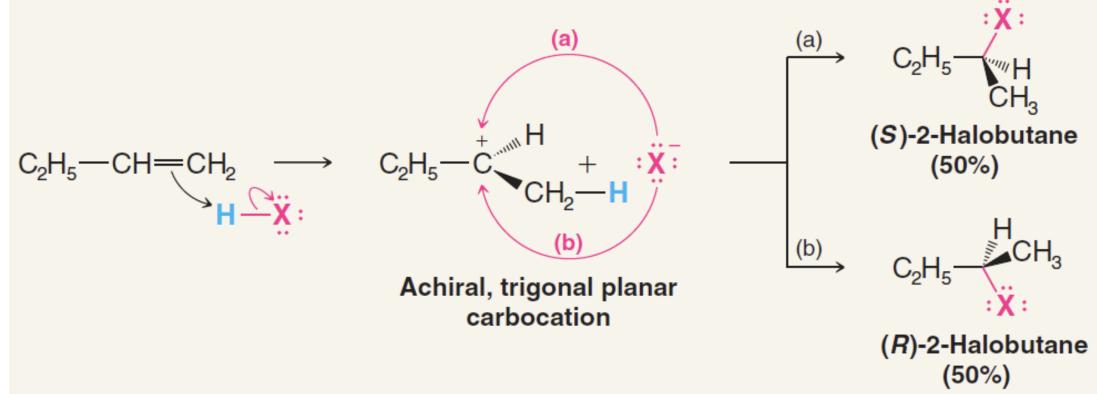
$$CH_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{\text{HBr}} CH_3CH_2CHCH_3$$

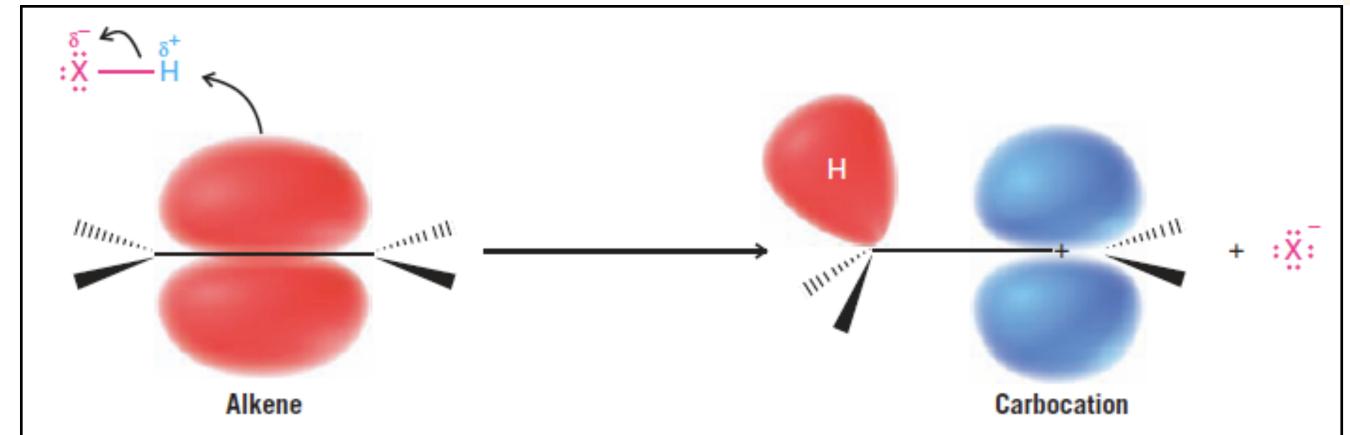
$$1\text{-Butene} (\pm)\text{-2-Bromobutano} (\text{chirale})$$

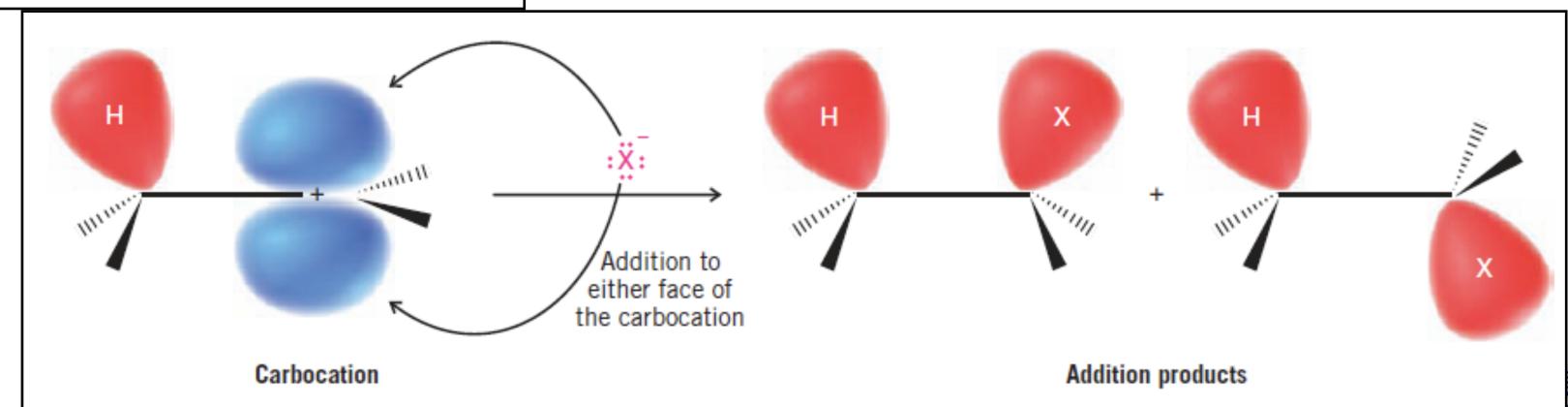




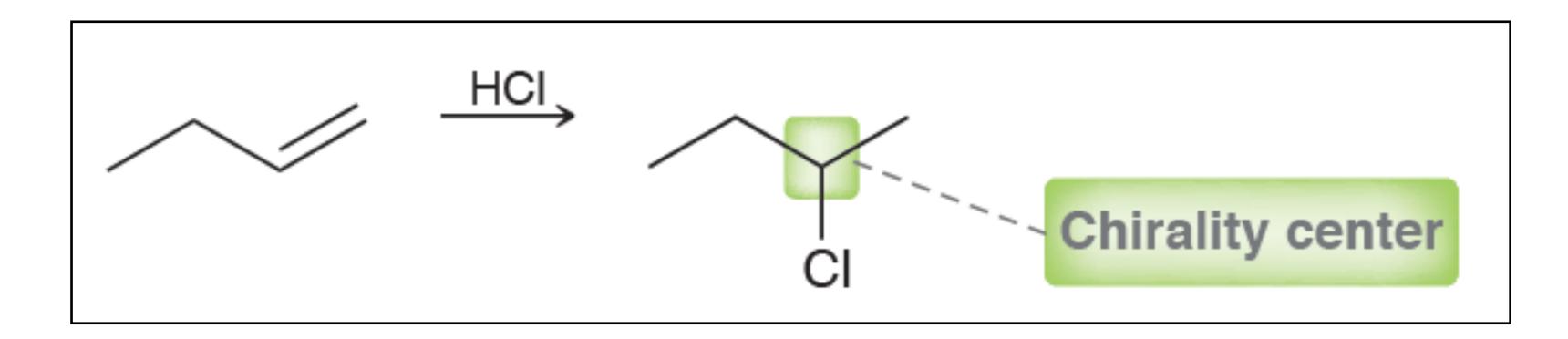
Stereochimica delle reazioni di addizione all'alcheno

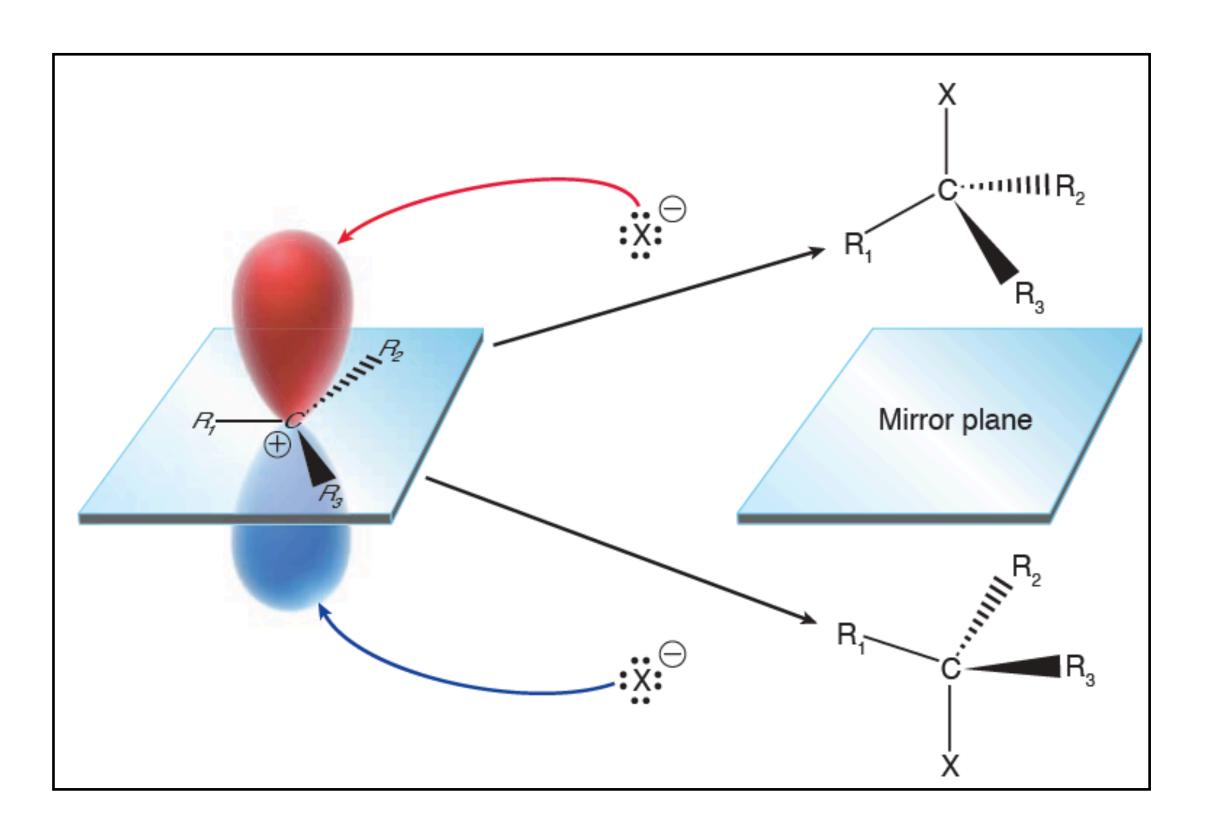


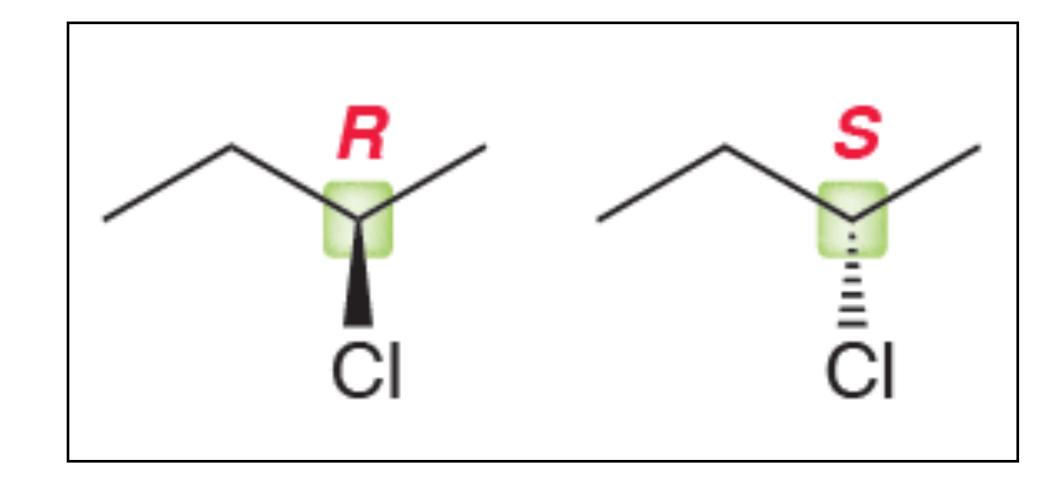




Stereochimica delle reazioni di addizione all'alcheno

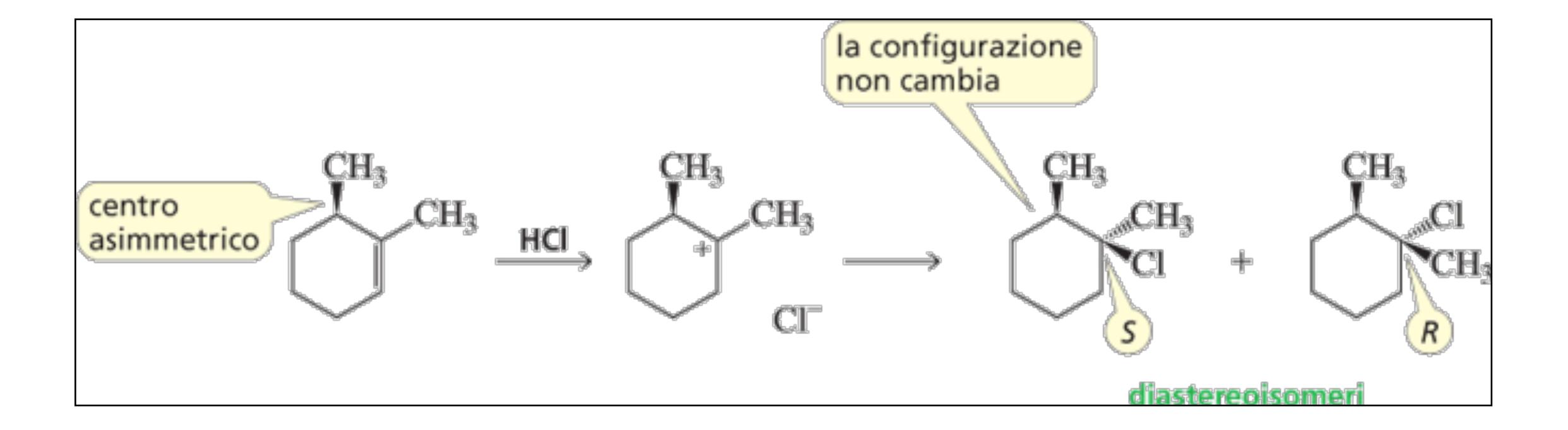




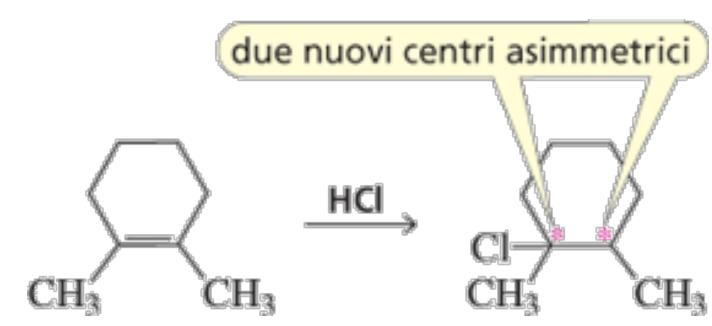


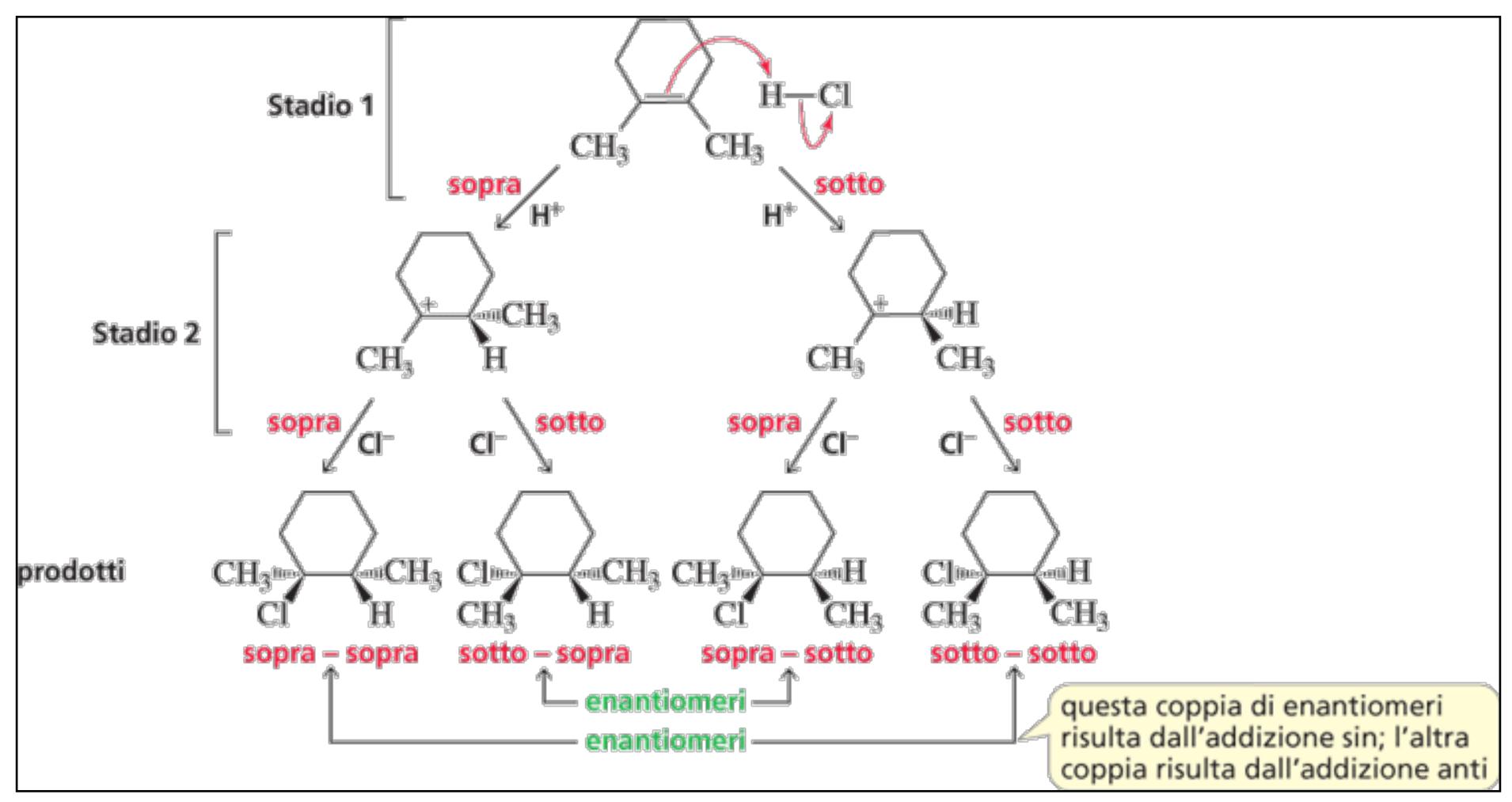
ADDIZIONE DI ACIDO ALOGENIDRICO AGLI ALCHENI

Stereochimica delle reazioni di addizione all'alcheno Con formazione di due nuovi centri asimmetrici



Stereochimica delle reazioni di addizione all'alcheno Con formazione di due nuovi centri asimmetrici





ADDIZIONE DI ACIDO ALOGENIDRICO AGLI ALCHENI

REGIOSELETTIVITÀ DELLE REAZIONI DI ADDIZIONE ELETTROFILA

REGIOSELETTIVITÀ DELLE REAZIONI DI ADDIZIONE ELETTROFILA

I due prodotti che si formano in ciascuna delle reazioni precedenti vengono definiti isomeri costituzionali.
Una reazione da cui si potrebbero ottenere due o più isomeri costituzionali, ma uno è formato in maniera predominante, viene definita reazione regioselettiva.



Gradi di regioselettività

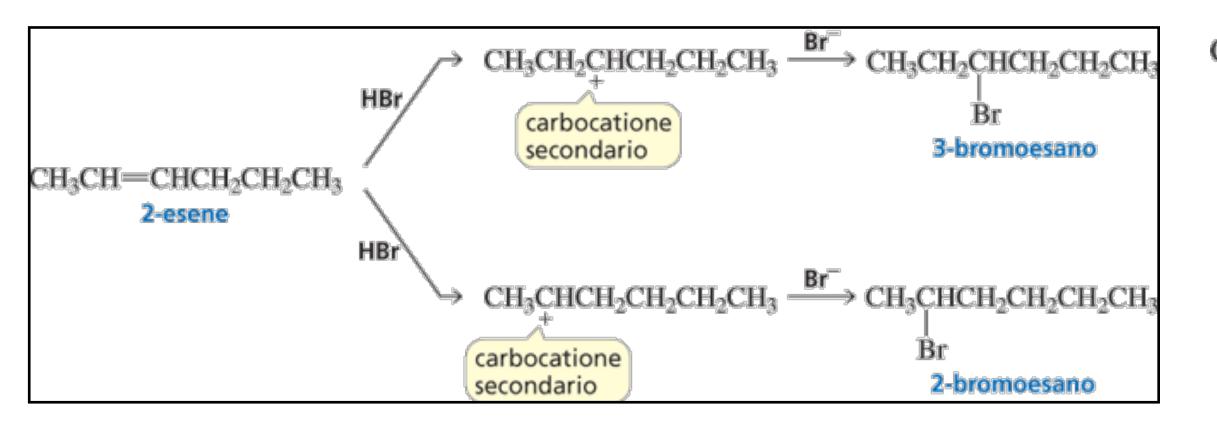
Ci sono diversi gradi di regioselettività: una reazione può essere moderatamente regioselettiva, altamente regioselettiva o totalmente regioselettiva.

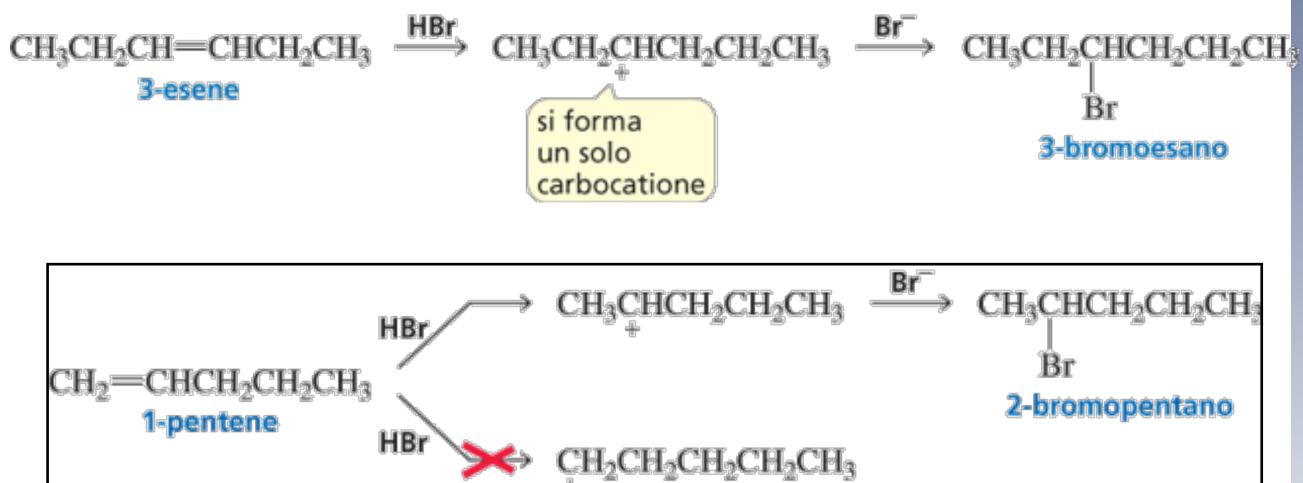


La regola che determina il prodotto di una reazione di addizione elettrofila Regola di Vladimir Markonikov

L'elettrofilo si addiziona preferenzialmente al carbonio sp2 che lega il maggior numero di idrogeni.

$$CH_3CH_2\overset{?}{C}H=\overset{!}{C}H_2+HCI\longrightarrow CH_3CH_2CHCH_3$$





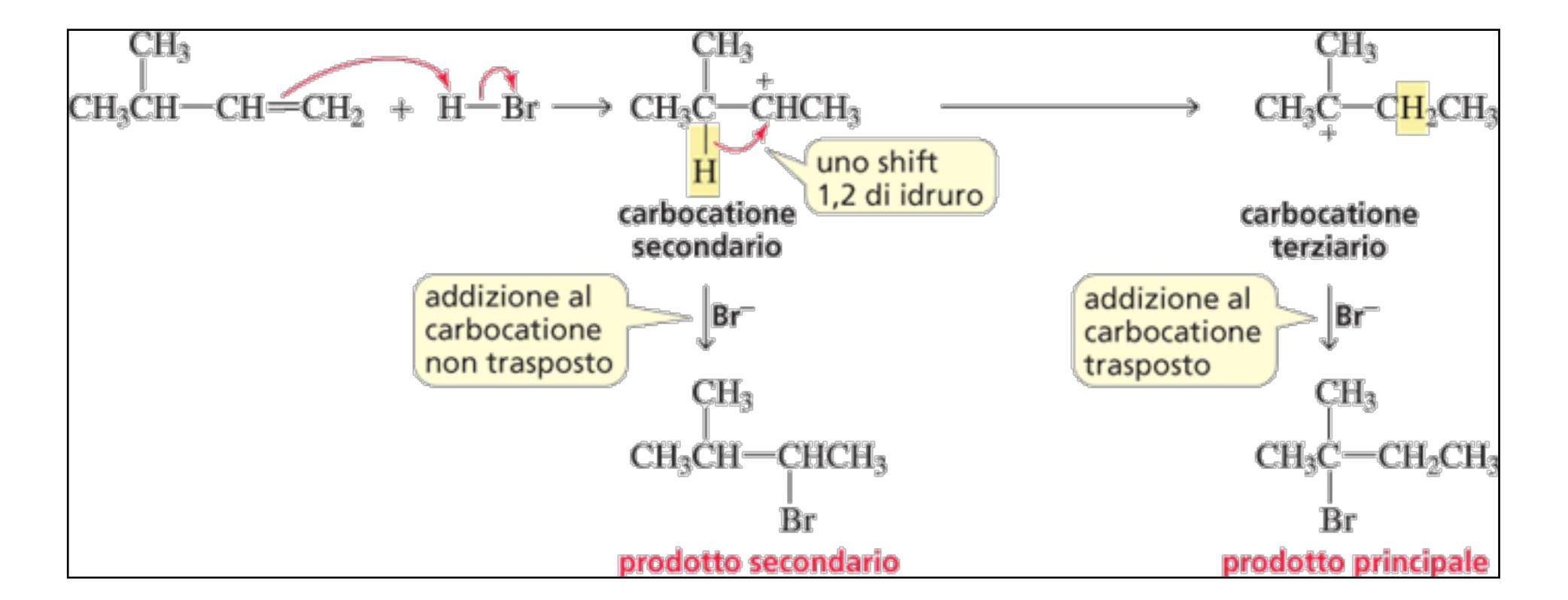
TRASPOSIZIONE DEI CARBOCATIONI

In ciascuna reazione il prodotto inatteso è il risultato di una trasposizione (o riarrangiamento) del carbocatione intermedio. Non tutti i carbocationi danno trasposizione.

La trasposizione dei carbocationi avviene solo se porta alla formazione di carbocationi più stabili.



TRASPOSIZIONE DEI CARBOCATIONI: Shift 1,2 di idruro



TRASPOSIZIONE DEI CARBOCATIONI: Shift 1,2 di idruro

3-Methyl-1- butene

2-Chloro-3-methylbutane (approx. 50%)

2-Chloro-2-methylbutane (approx. 50%)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{3}\text{C} & \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H} & \text{H}_{4}\text{C} & \text{H} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{3}\text{C} & \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{Shift} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{3}\text{C} & \text{CH}_{4} & \text{H} \\ \end{array}$$

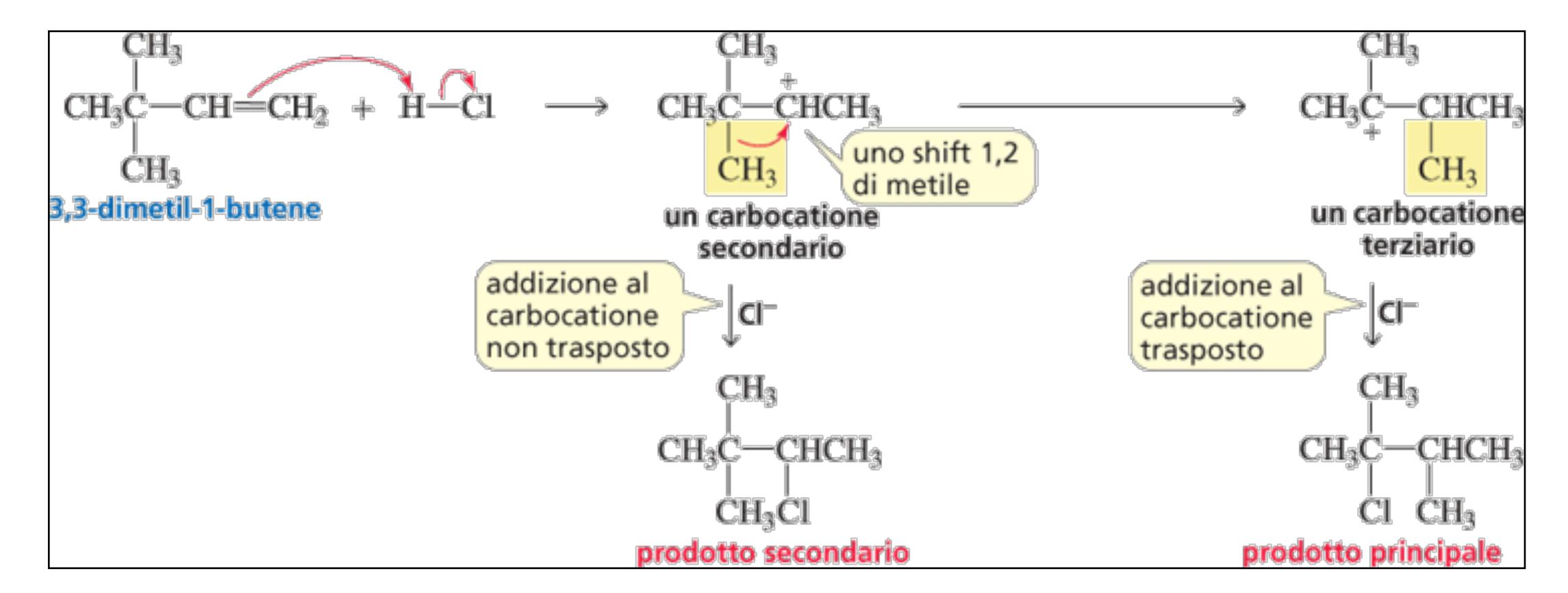
$$\begin{array}{c} \text{A 2° carbocation} \\ \text{A 3° carbocation} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{A 3° carbocation} \\ \text{CI} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{4} & \text{H} \\ \end{array}$$

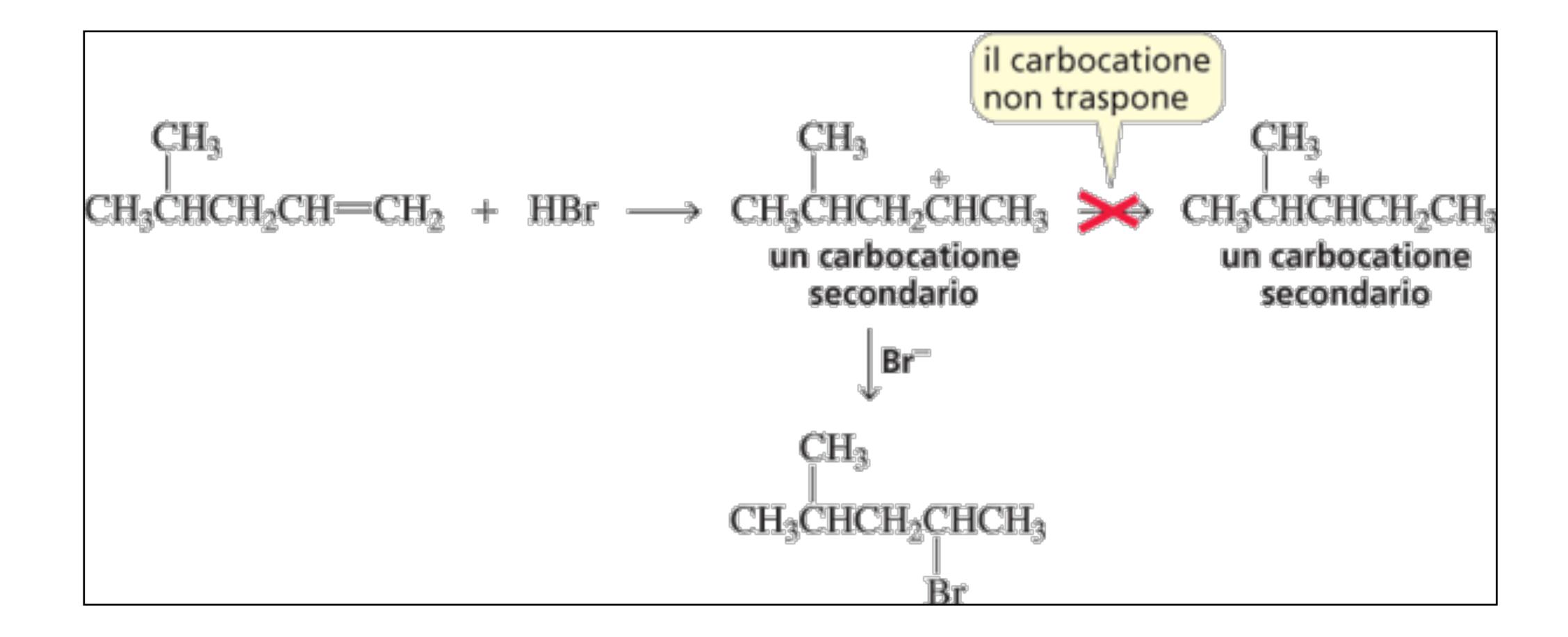
$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{4} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{4} & \text{H} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{3} & \text{H} \\ \text{H}_{4}\text{C} & \text{CH}_{4} & \text{H} \\ \text{H}_{5}\text{C} & \text{CH}_{5}\text{H} \\ \text{H}_{7}\text{C} & \text{CH}_{7}\text{H} & \text{H}_{8}\text{C} & \text{CH}_{7}\text{H} \\ \text{H}_{8}\text{C} & \text{CH}_{7}\text{H} & \text{H}_{8}\text{C} & \text{CH}_{8}\text{H} \\ \text{H}_{8}\text{C} & \text{CH}_{7}\text{H} & \text{H}_{8}\text{C} & \text{CH}_{8}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{8}\text{H} & \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{8}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{8}\text{H} & \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{8}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} & \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} & \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} & \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} \\ \text{H}_{9}\text{C} & \text{CH}_{9}\text{H} \\ \text{H}_{$$

TRASPOSIZIONE DEI CARBOCATIONI; Shift 1,2 di metile (-:CH₃)



Ogni volta che una reazione forma un carbocatione intermedio, si deve considerare la possibilità di una sua trasposizione a un carbocatione più stabile.

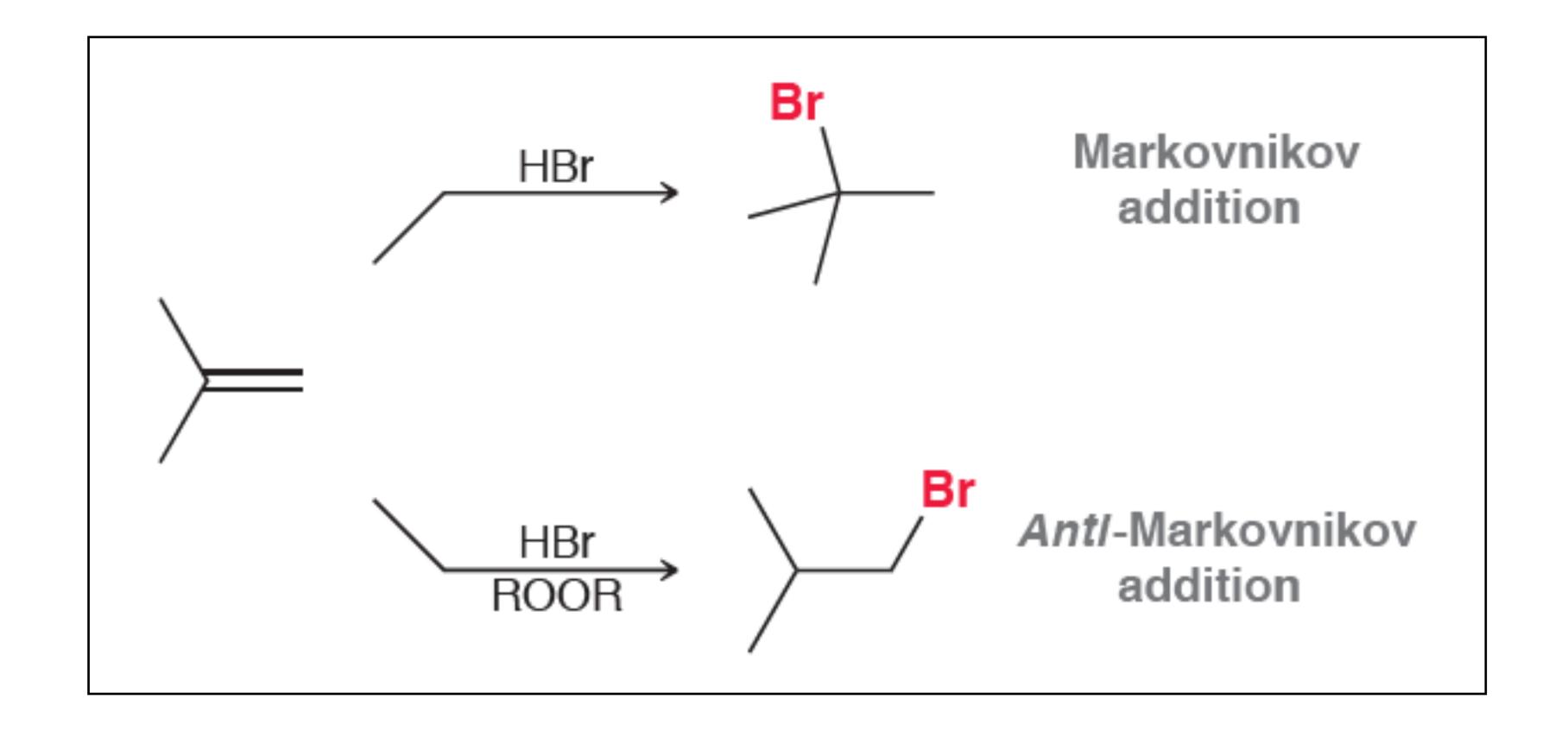


Esercizi: Proponi un meccanismo per ogni reazione a seguire.



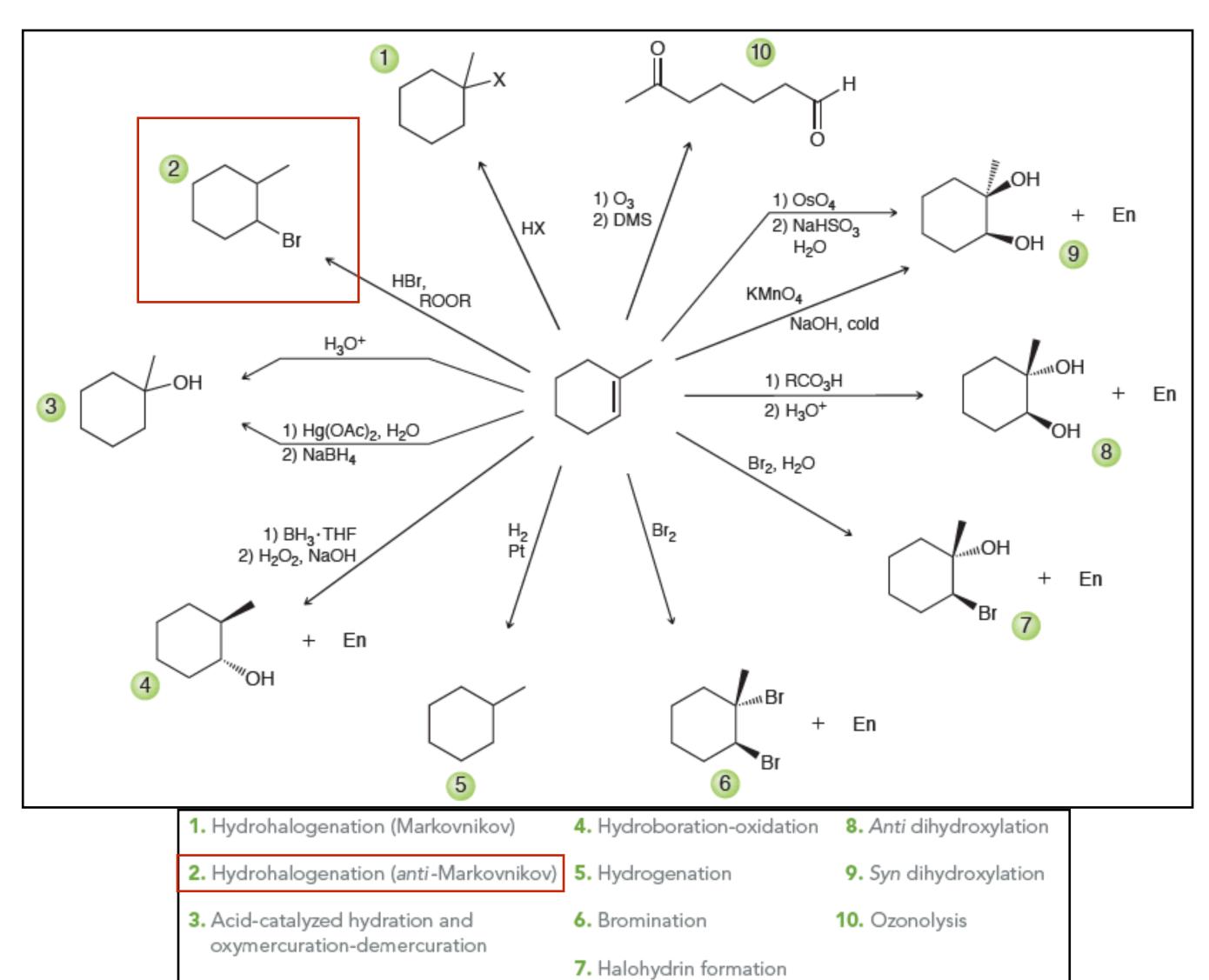
Regiosselettività di una reazione di addizione all'alchene:

Markovnikov e Anti-Markovnikov



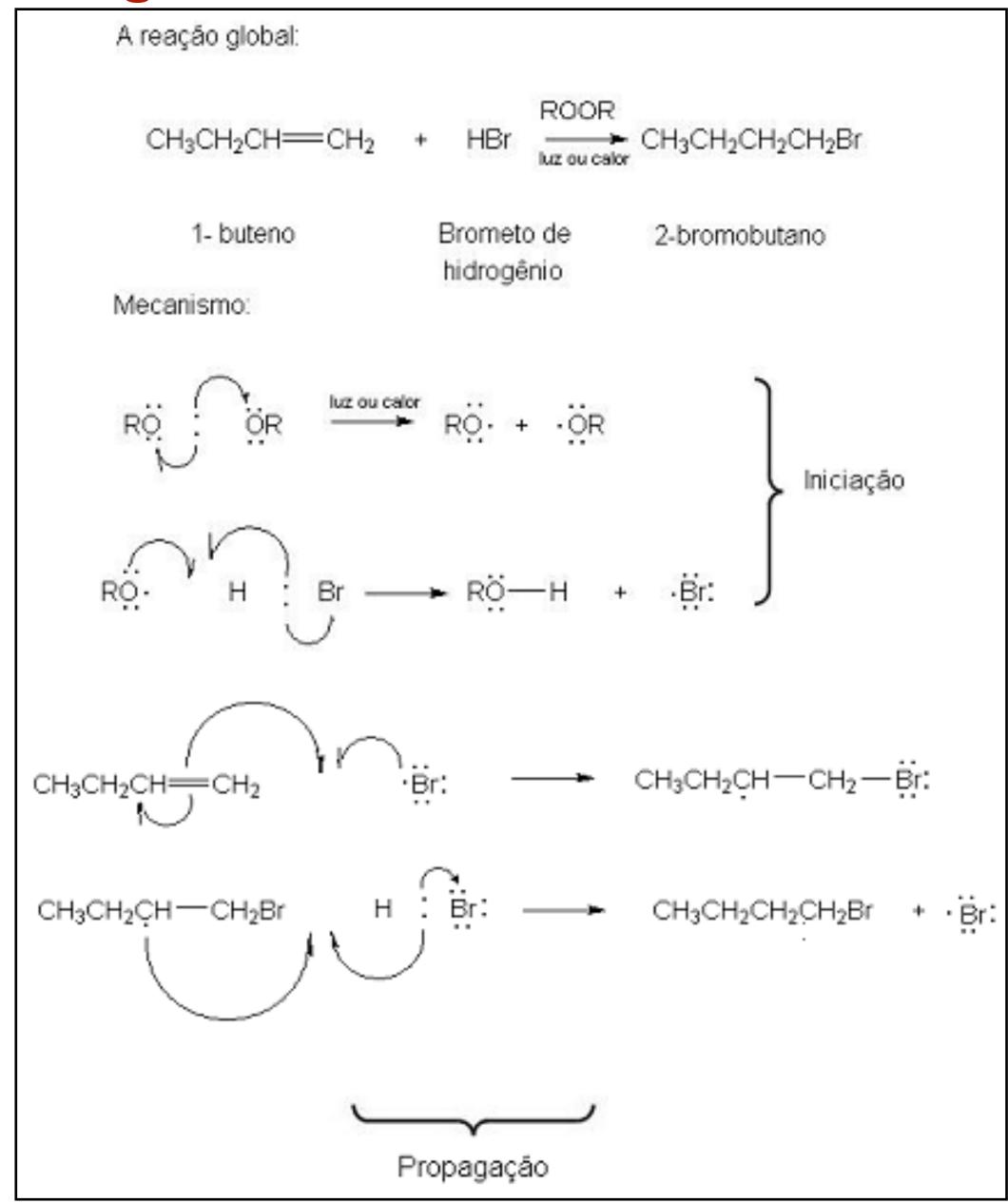
Regiosselettività di una reazione di addizione all'alchene:

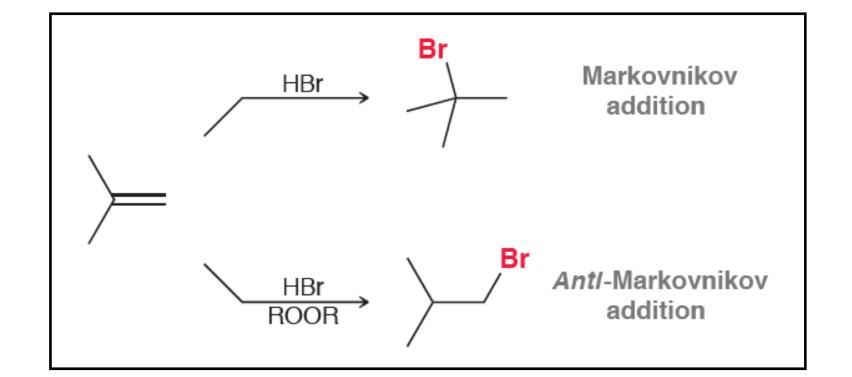
Markovnikov e Anti-Markovnikov





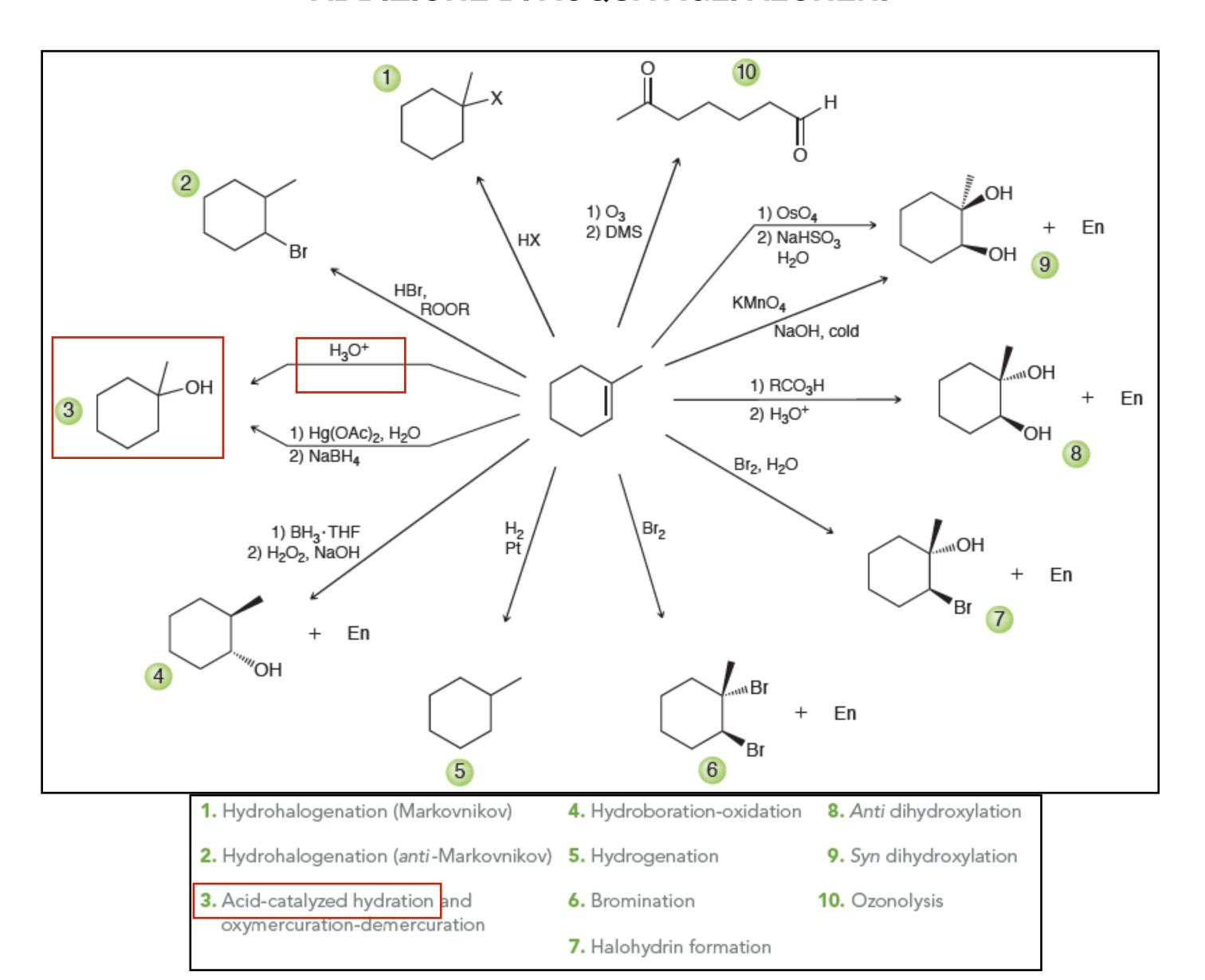
Regiosselettività di una reazione di addizione all'alchene Anti-Markovnikov







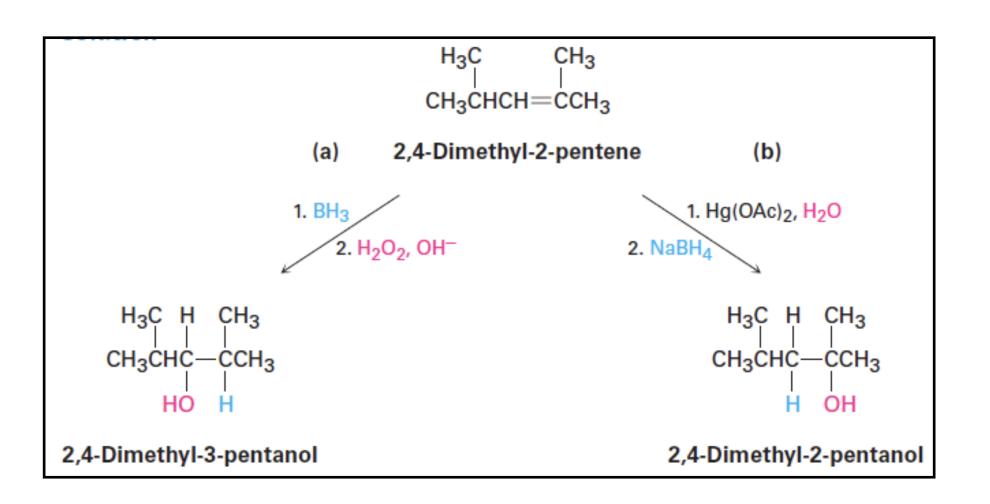
ADDIZIONE DI ACQUA AGLI ALCHENI



ADDIZIONE DI ACQUA AGLI ALCHENI: IDRATAZIONE DEL DOPPIO LEGAME

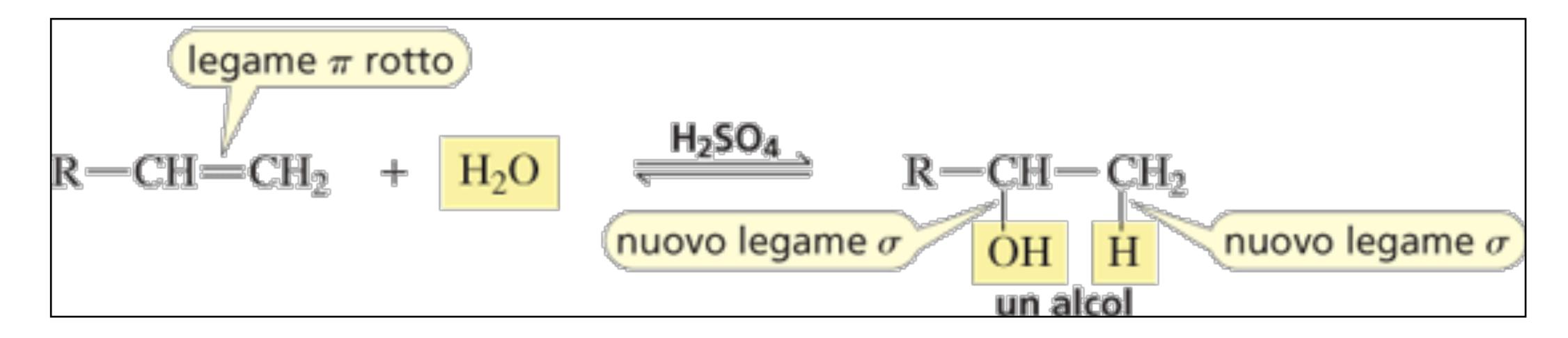
$$C = C + HOH \xrightarrow{H_3O^+} -C -C - C - H OH$$

- I. Idratazione catalizzata da acidi (Regola Markonivkov)
- 2. Ossimercurazione-Demercurazione (Regola Markonivkov)
- 3. Idroborazione-Ossidazione (Addizione SIN Anti-Markonikov)



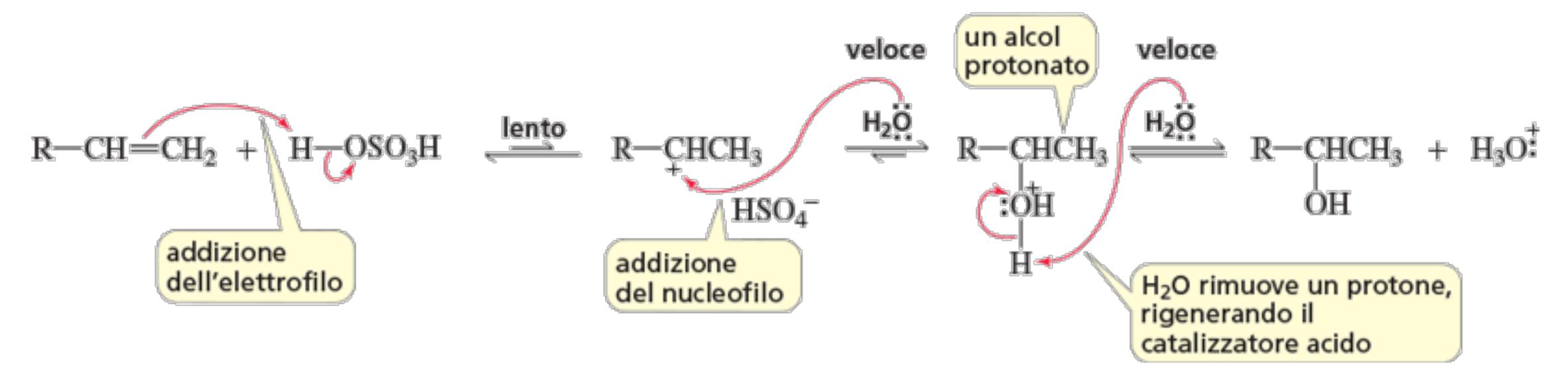


ADDIZIONE DI ACQUA AGLI ALCHENI





MECCANISMO DELL'ADDIZIONE DI ACQUA AGLI ALCHENI CATALIZZATA DA ACIDI

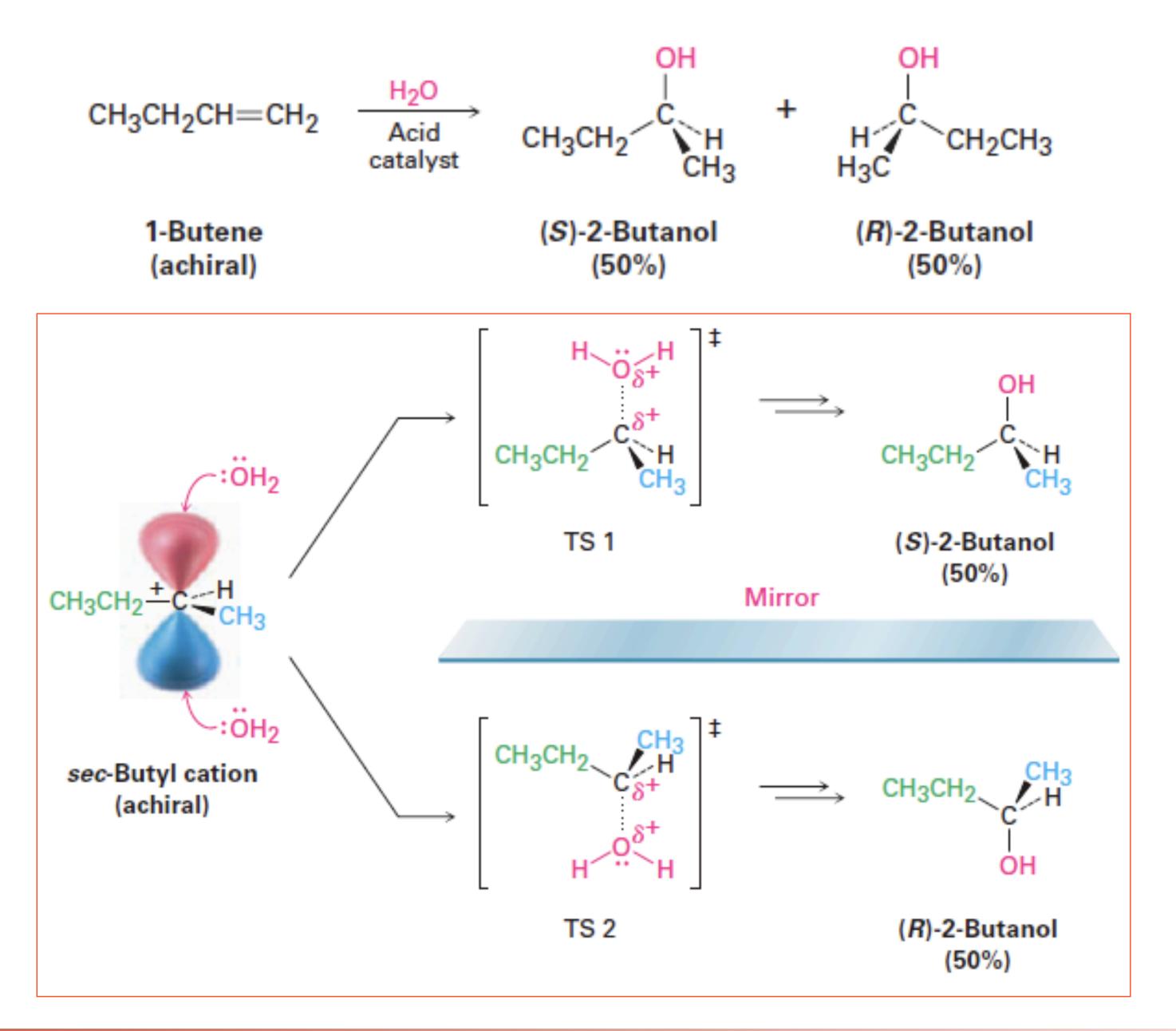


L'H+ (l'elettrofilo) si addiziona al carbonio sp2 dell'alchene (il nucleofilo) che è legato al maggior numero di idrogeni. L'H2O (il nucleofilo) si addiziona al carbocatione (l'elettrofilo) formando un alcol protonato. L'alcol protonato perde un protone perché il pH della soluzione è più alto del valore di pKa dell'alcol protonato

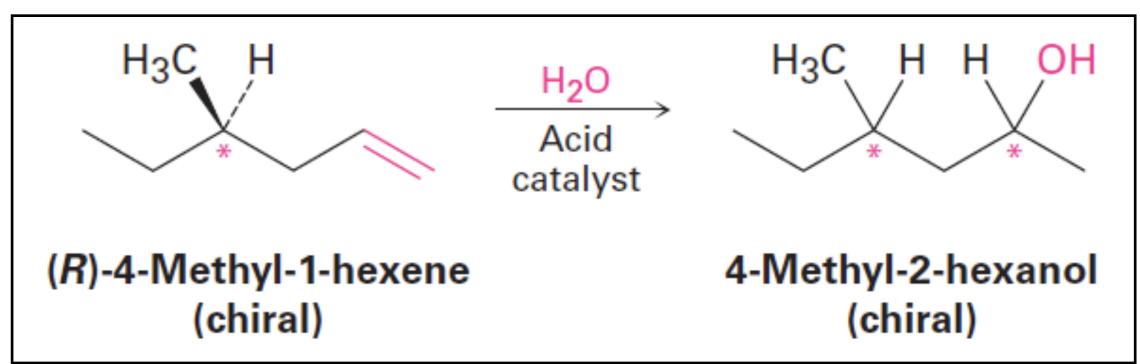
$$H_{2O}$$
 H_{3O}
 H_{3O}
 H_{3O}

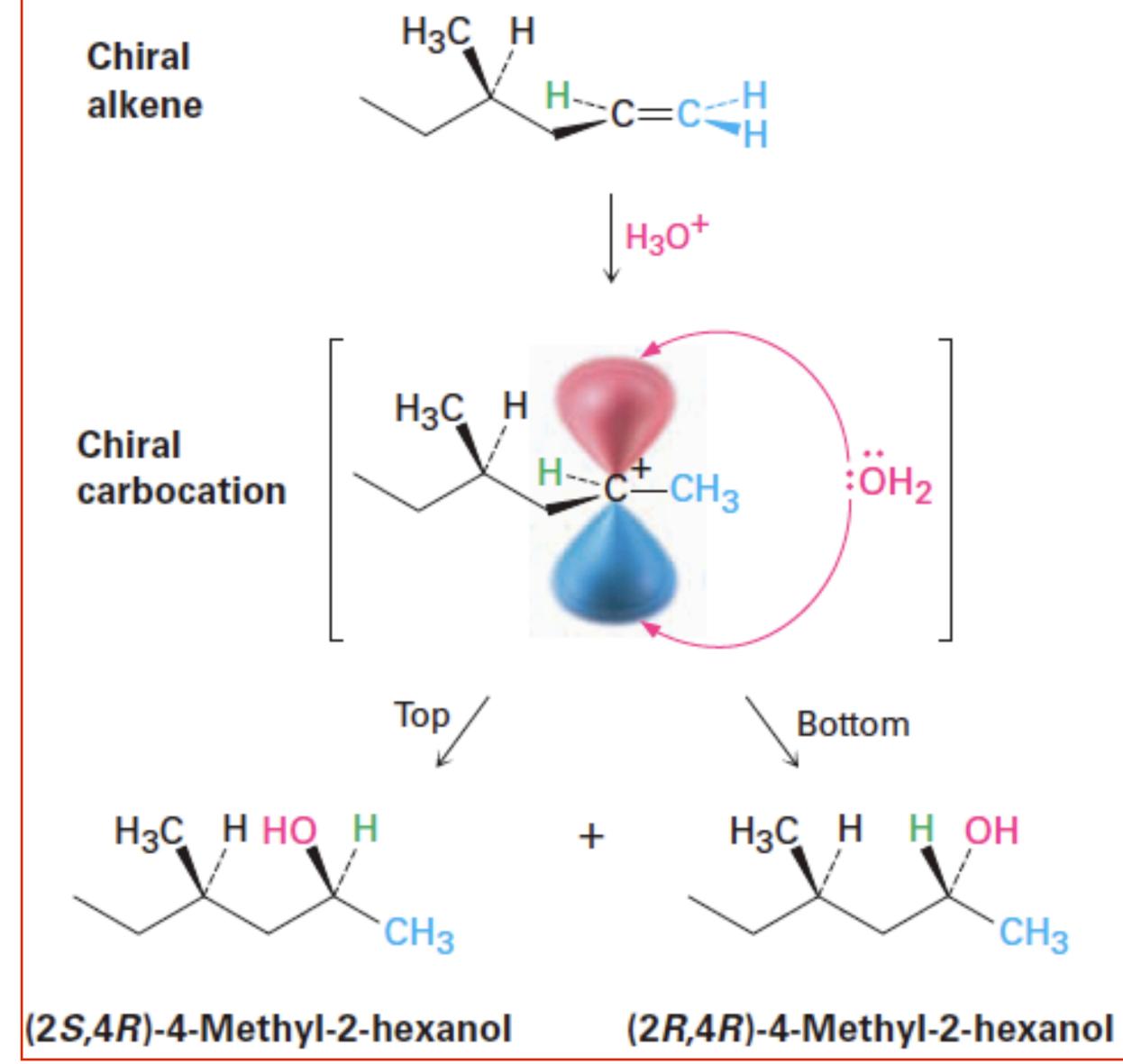


STEREOCHIMICA DELL'IDRATAZIONE ACIDA CATALIZZATA



STEREOCHIMICA DELL'IDRATAZIONE ACIDA CATALIZZATA





ATTENZIONE AD UNA POSSIBILE TRASPOSIZIONE DURANTE L'IDRATAZIONE ACIDA CATALIZZATA

$$\begin{array}{c} & \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ & \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \end{array}$$

3,3-Dimethyl-1-butene

2,3-Dimethyl-2-butanol (major product)

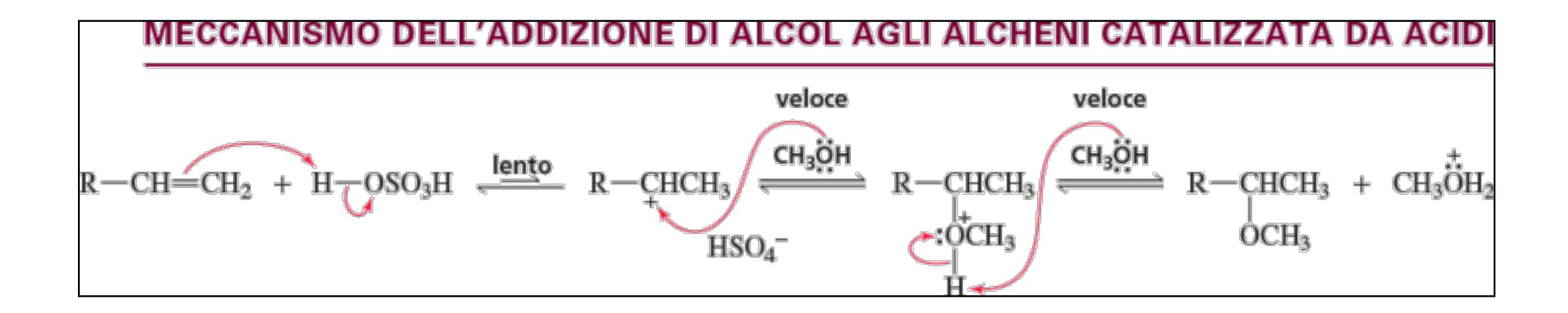
ADDIZIONE DI ALCOL AGLI ALCHENI

si rompe il legame
$$\pi$$

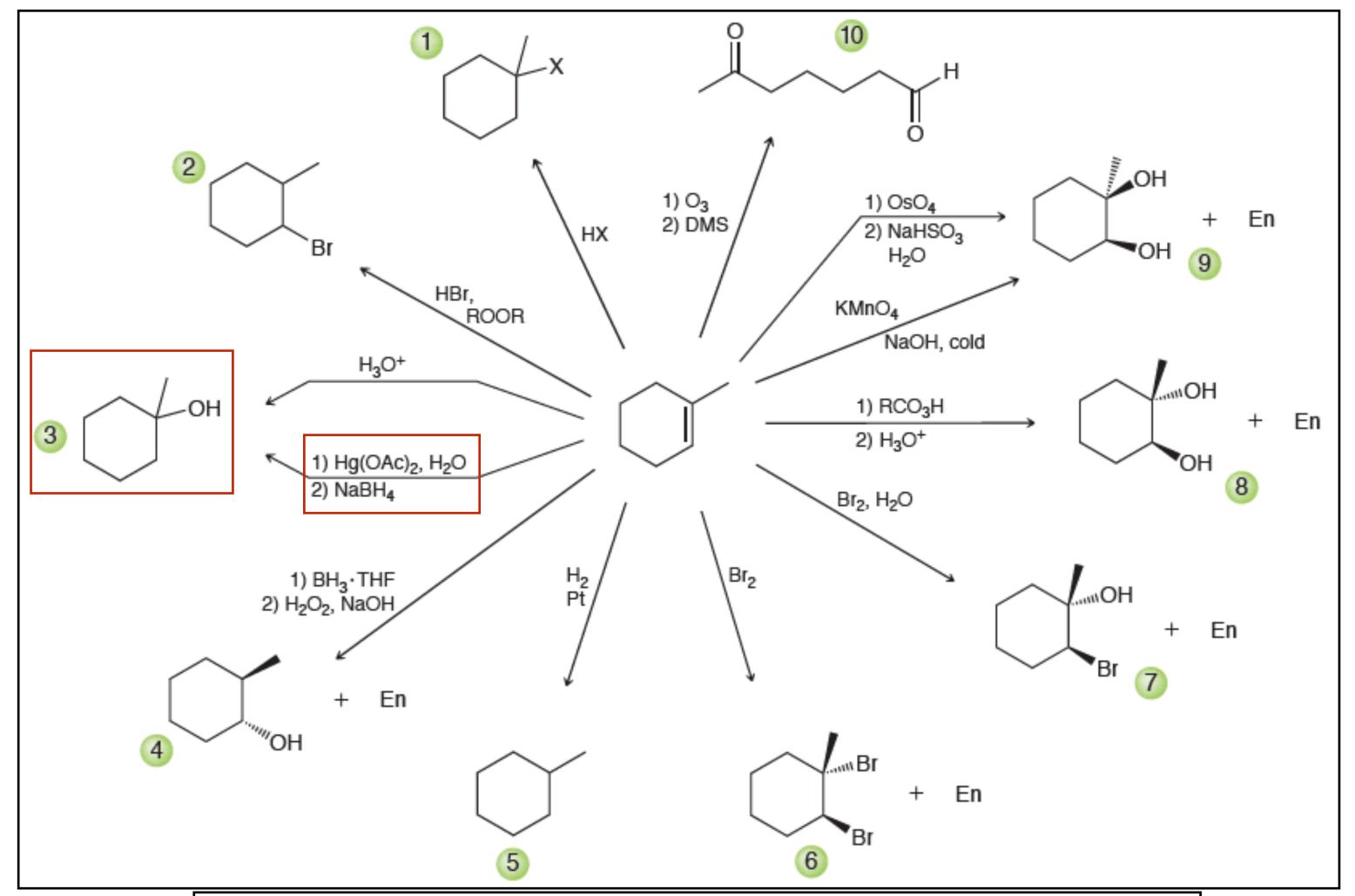
$$R-CH=CH_2 + CH_3OH$$

$$= R-CH-CH_2$$

$$= R-CH-CH_3$$



IDRATAZIONE DI UN ALCHENE VIA IONE MERCURINO



- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- 4. Hydroboration-oxidation
- 8. Anti dihydroxylation
- 2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov) 5. Hydrogenation
- 9. Syn dihydroxylation

- 3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- 6. Bromination
- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation

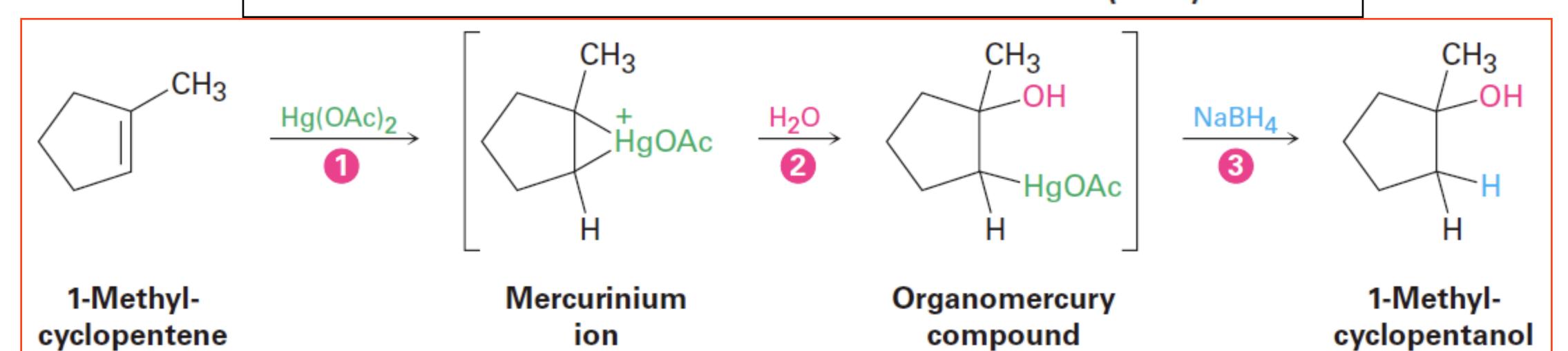


IDRATAZIONE DI UN ALCHENE VIA IONE MERCURINO (REGOLA MARKONIKOV)

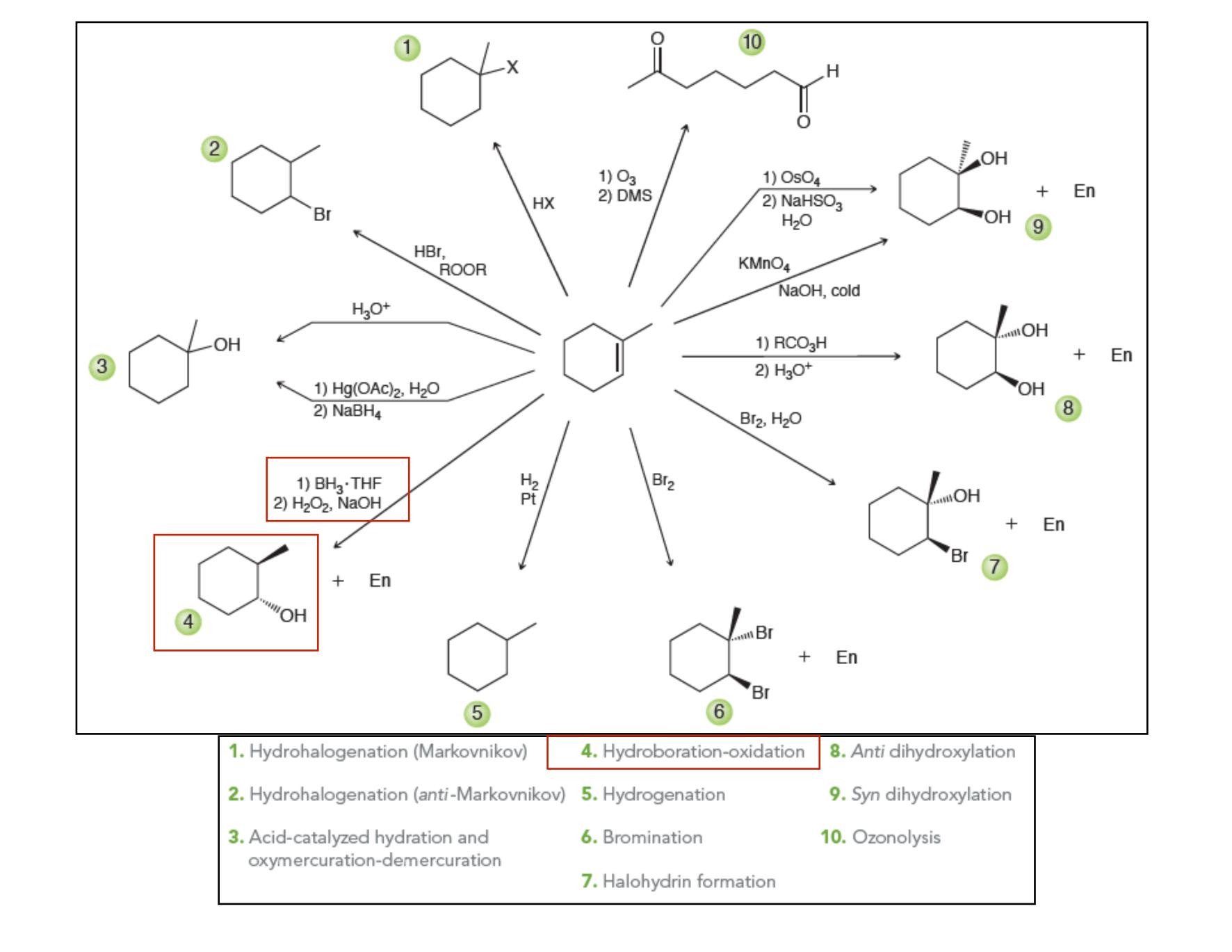
$$CH_3$$
 $\frac{1. \text{Hg(OAc)}_2, \text{H}_2\text{O/THF}}{2. \text{NaBH}_4}$ CH_3

1-Methylcyclopentene

1-Methylcyclopentanol (92%)



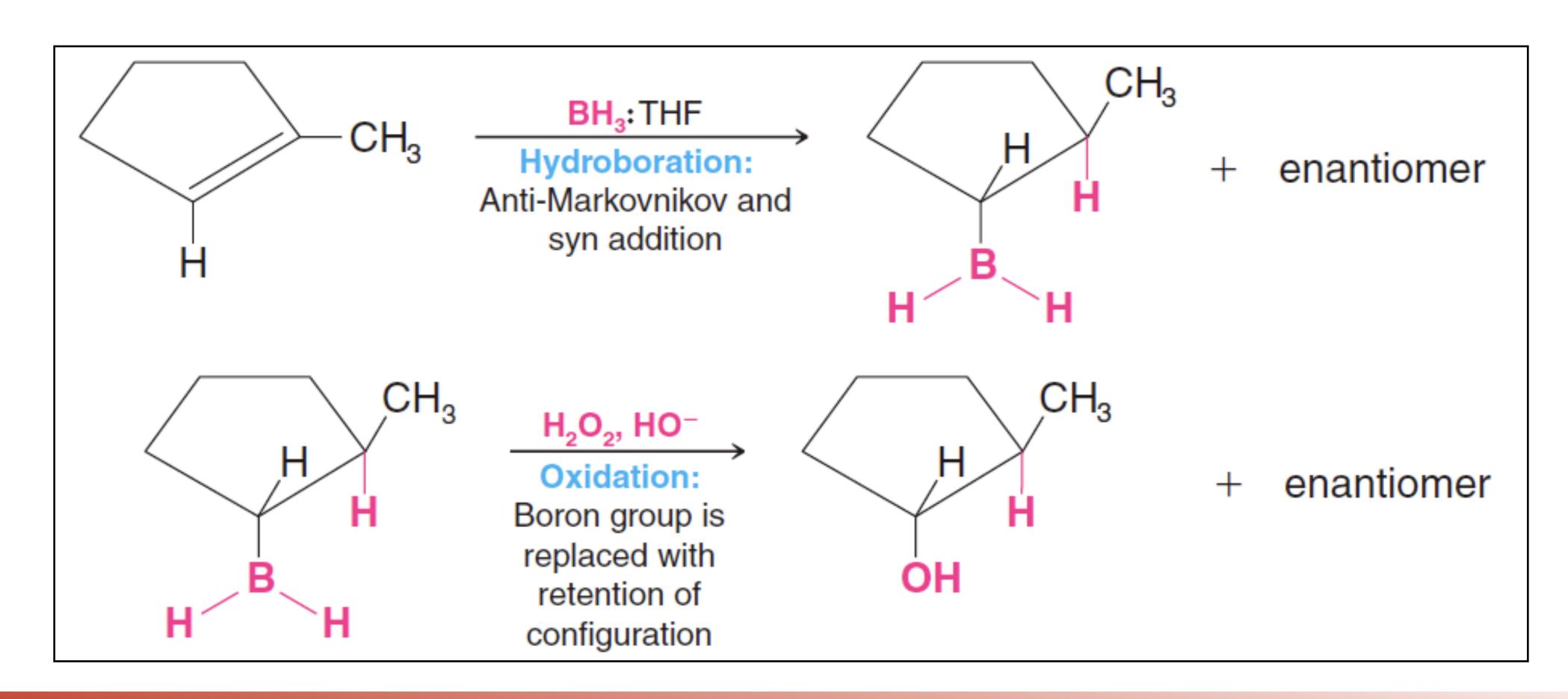
(92% yield)



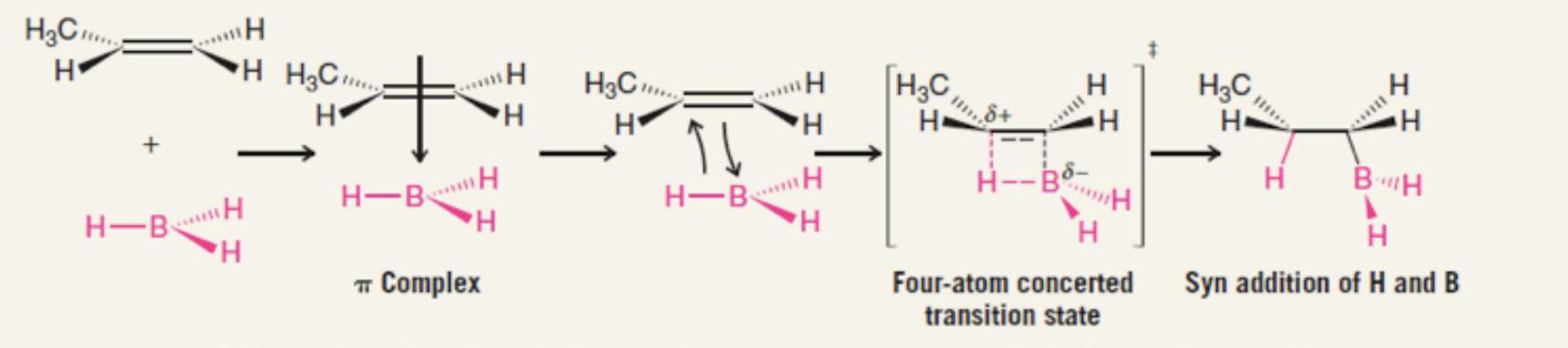


IDRATAZIONE DI UN ALCHENE VIA IDROBORAZIONE-OSSIDAZIONE ADDIZIONE SIN E REGIOCHIMICA ANTI-MARKONIKOV)

$$CH_3 \xrightarrow{(1) BH_3: THF} CH_3 \longrightarrow CH_3 \longrightarrow$$

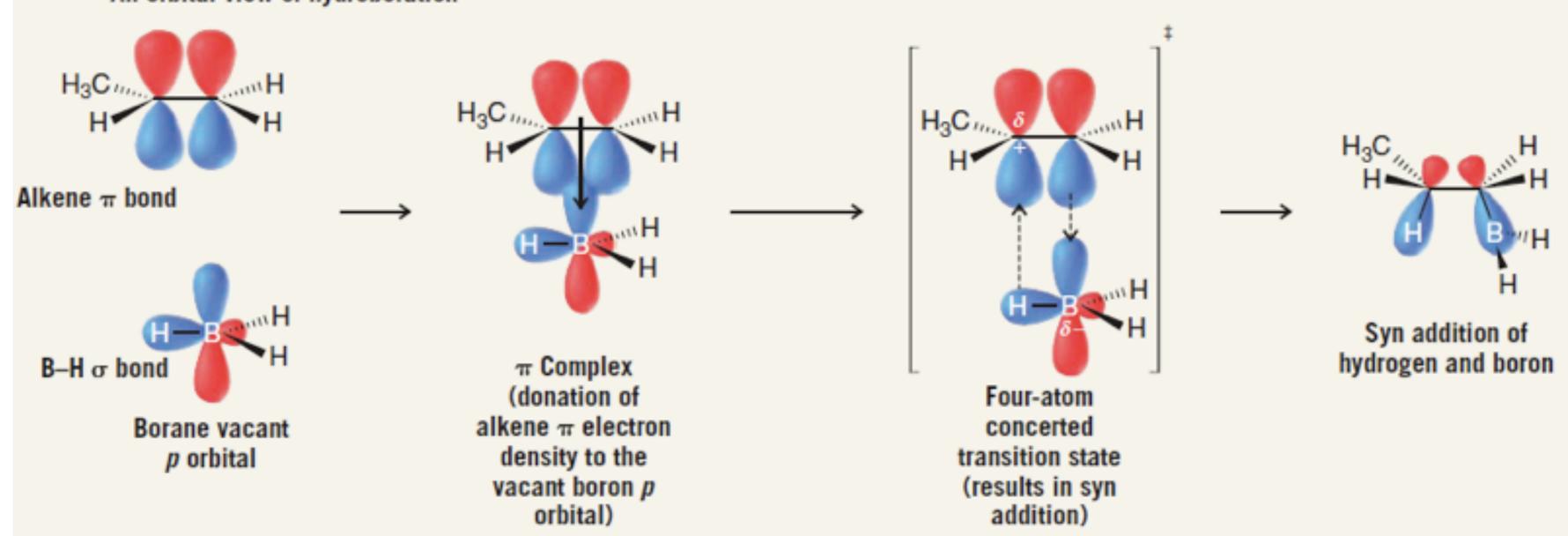


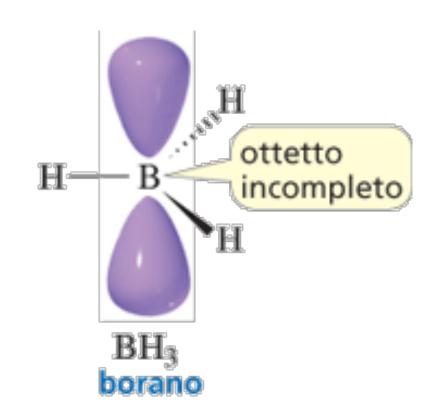
IDRATAZIONE DI UN ALCHENE VIA IDROBORAZIONE-OSSIDAZIONE (addizione SIn Anti-Markovnikov)

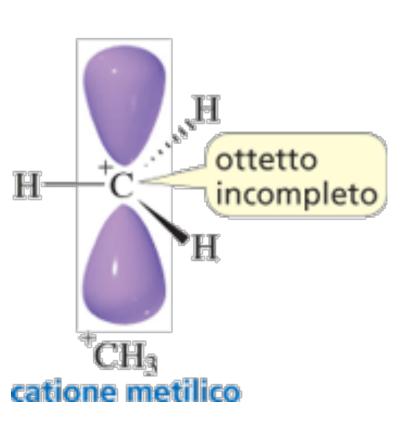


Addition takes place through the initial formation of a π complex, which changes into a cyclic four-atom transition state with the boron adding to the less hindered carbon atom. The dashed bonds in the transition state represent bonds that are partially formed or partially broken. The transition state results in syn addition of the hydrogen and boron group, leading to an alkylborane. The other B-H bonds of the alkylborane can undergo similar additions, leading finally to a trialkylborane.

An orbital view of hydroboration



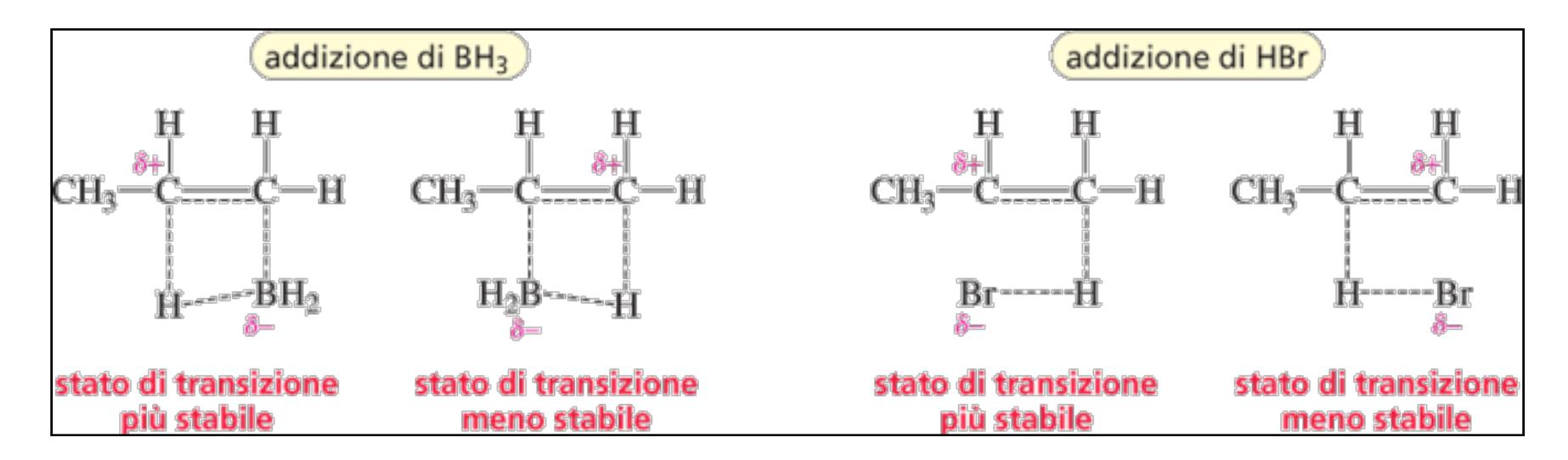






MECCANISMO DELL'IDROBORAZIONE CON BH₃

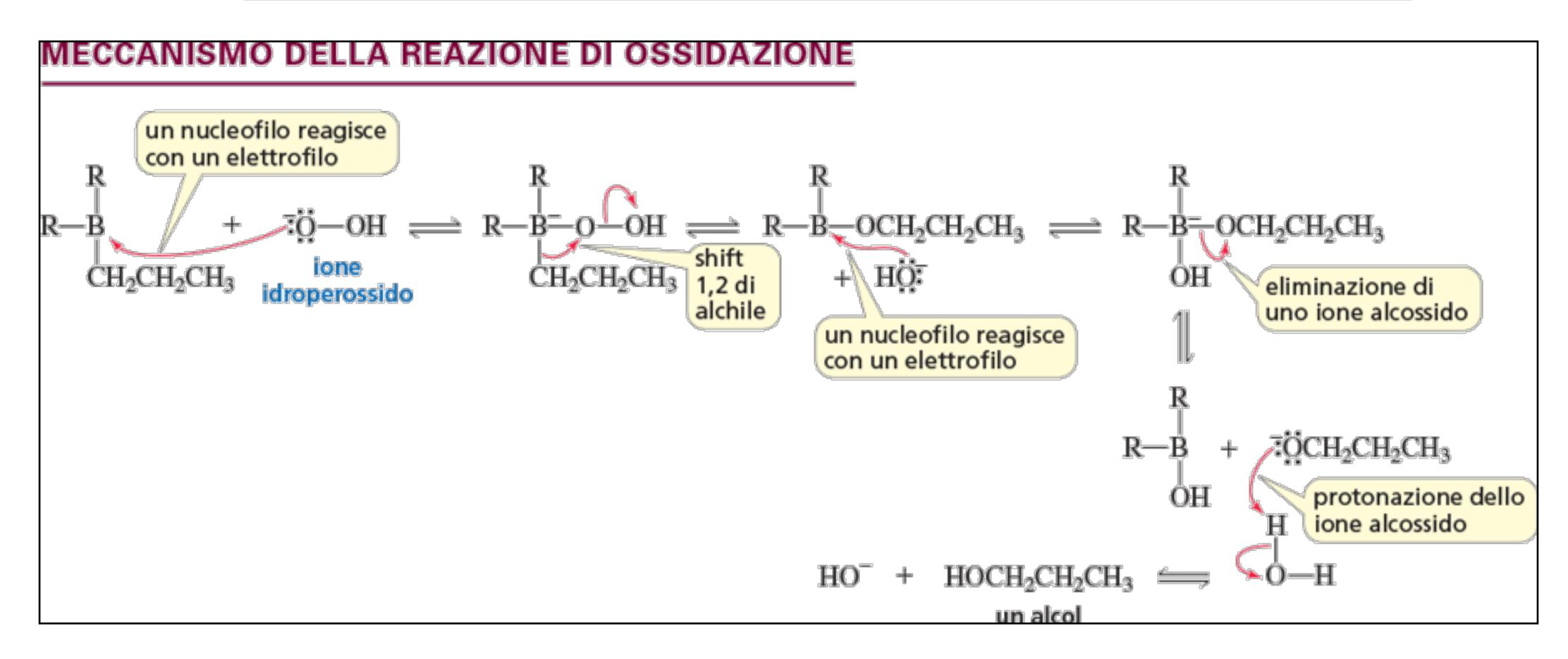
In una reazione concertata tutti i processi di formazione e di rottura dei legami avvengono nello stesso stadio.



Ossidazione

Quando la reazione di idroborazione è finita, si aggiunge alla miscela di reazione una soluzione acquosa di idrossido di sodio e perossido di idrogeno (HOOH) per sostituire il BR2 con il gruppo OH.

$$CH_3CH_2CH_2-BR_2 \qquad \begin{array}{c} HO^-, H_2O_2, H_2O \\ \hline CH_3CH_2CH_2-CH_2-OH \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c} HO^-, H_2O_2, H_2O \\ \hline \end{array}$$



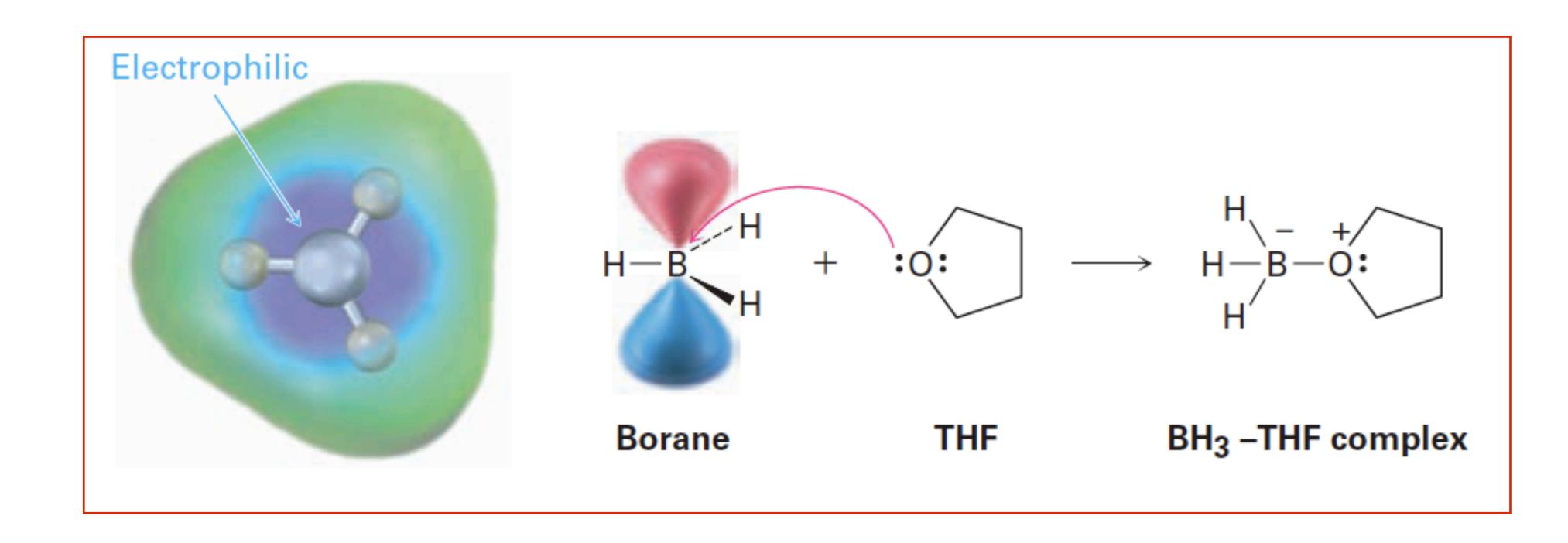


IDRATAZIONE DI UN ALCHENE VIA IDROBORAZIONE-OSSIDAZIONE (addizione SIn Anti-Markovnikov)

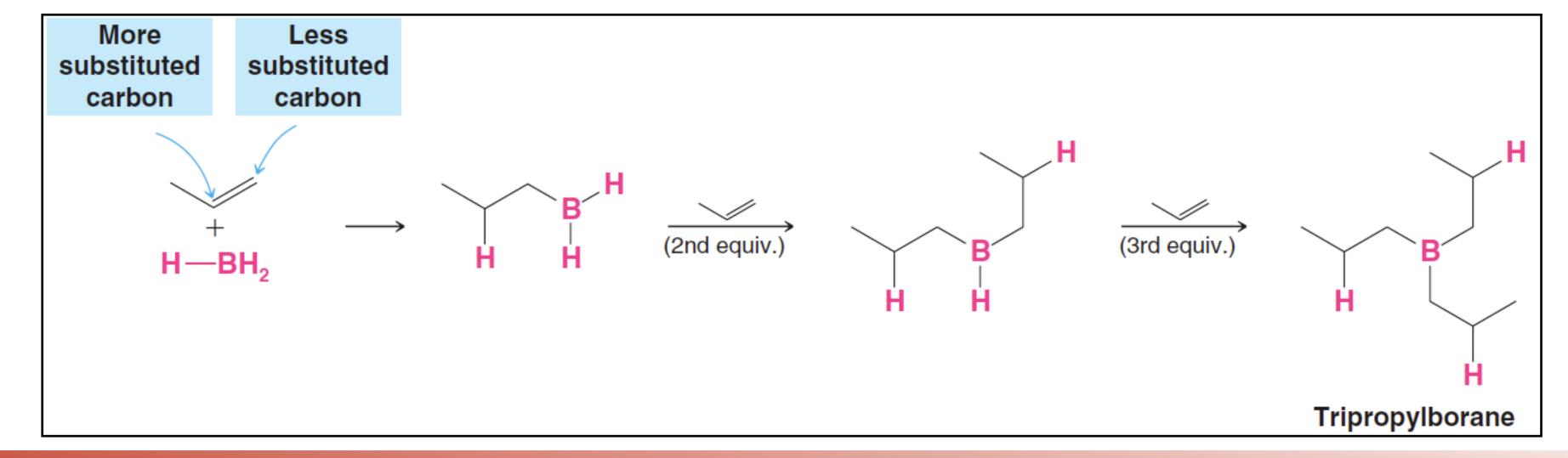
2-Methyl-2-pentene

Organoborane intermediate

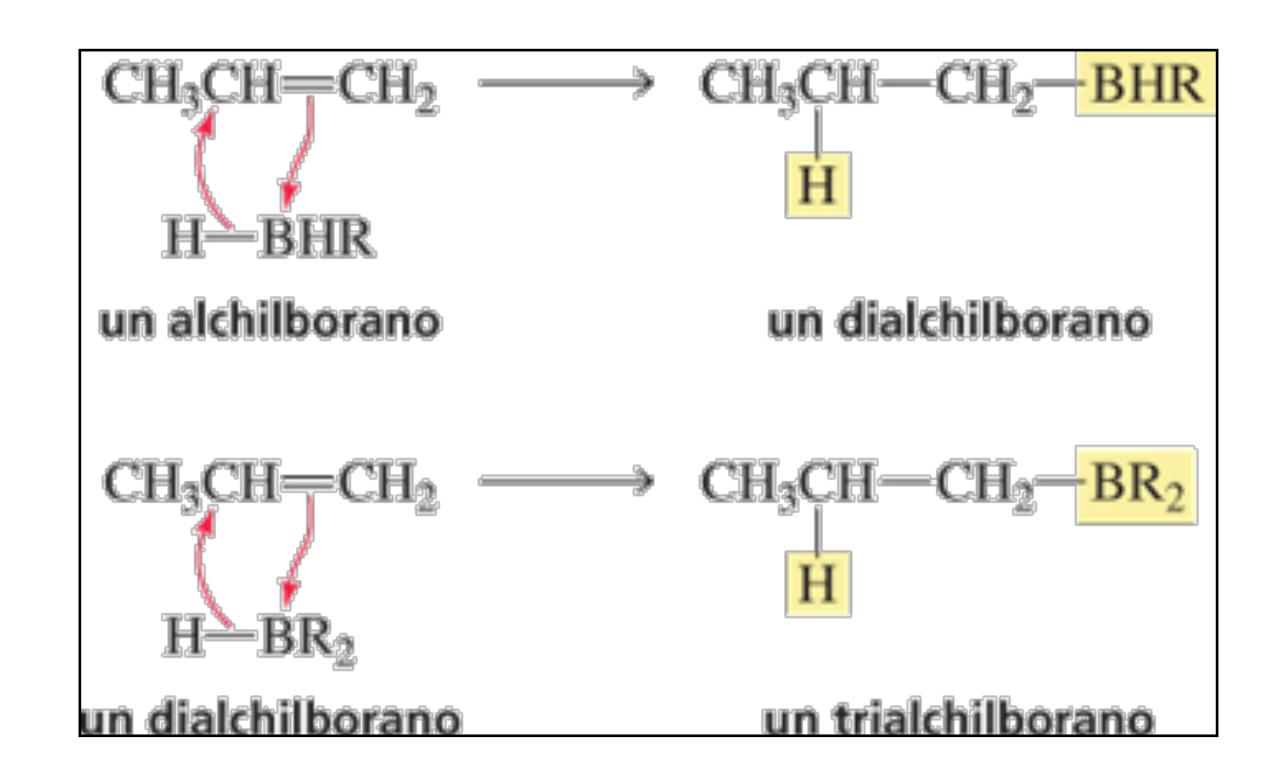
2-Methyl-3-pentanol

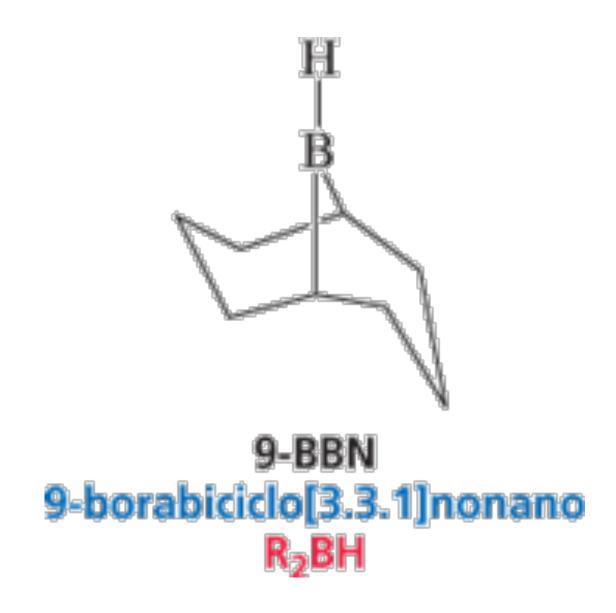


IDRATAZIONE DI UN ALCHENE VIA IDROBORAZIONE-OSSIDAZIONE (addizione SIn Anti-Markovnikov)

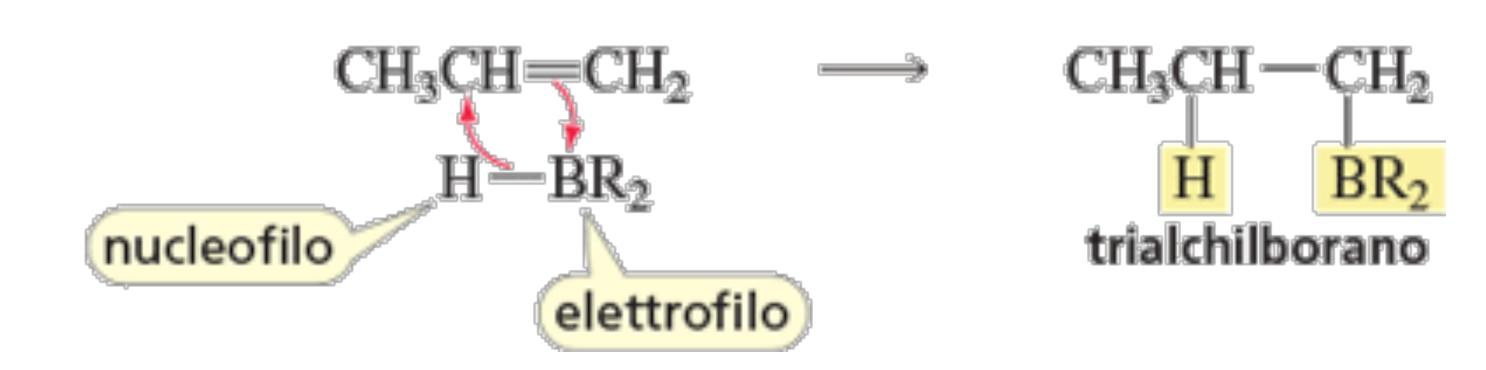








MECCANISMO DELL'IDROBORAZIONE CON R2BH





Stereochimica della reazione di idroborazione-ossidazione

l'idroborazione-ossidazione è nel

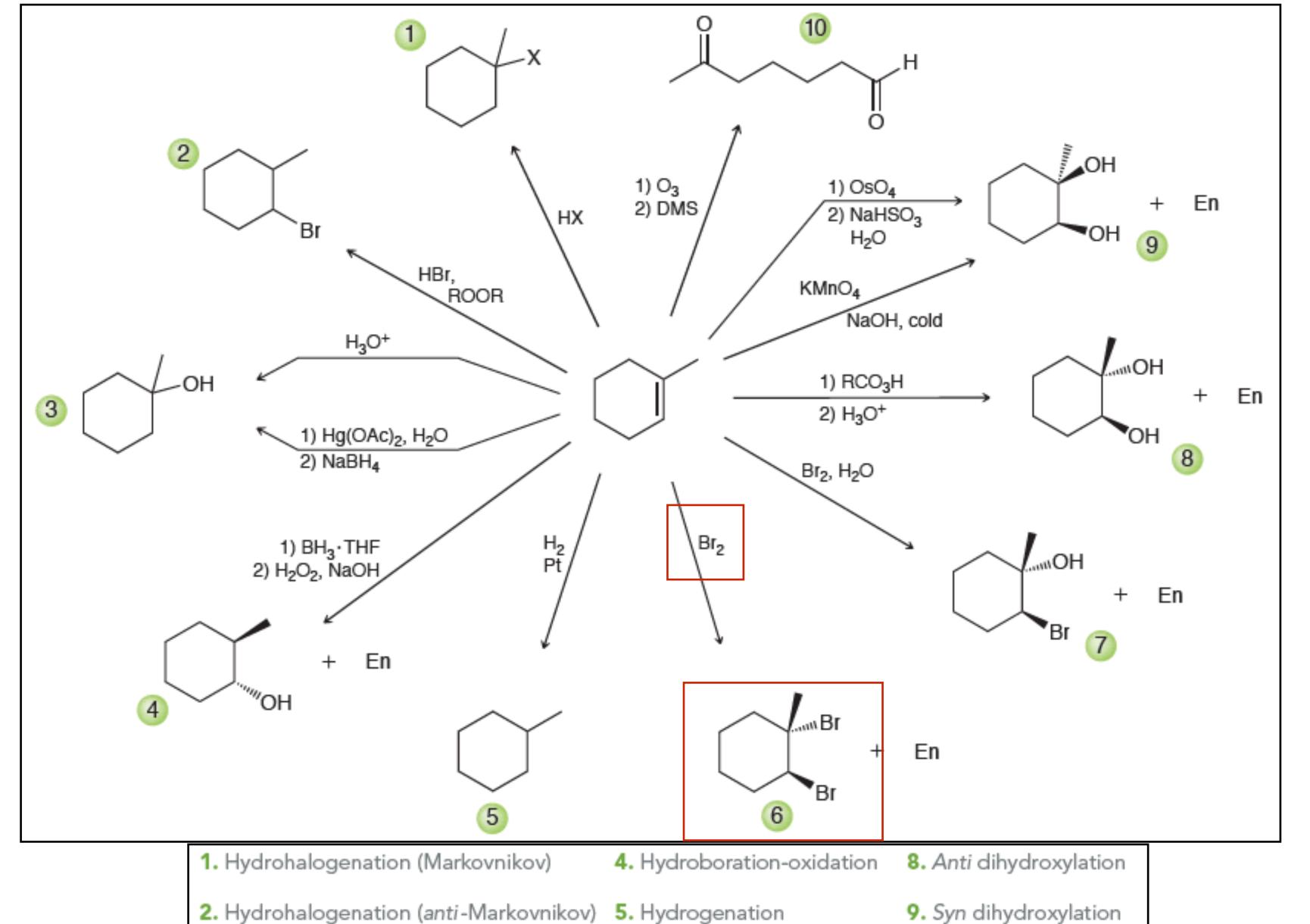
complesso un'addizione sin di acqua

In entrambe le reazioni, l'elettrofilo si lega al carbonio sp2 che è legato al maggior numero di idrogeni.

Nell'idratazione catalizzata da acidi, l'elettrofilo è l'H+ e il nucleofilo è l'H2O.

Nell'idroborazione-ossidazione, come vedremo in seguito, BH3 è l'elettrofilo (successivamente sostituito con OH) e l'H- è il nucleofilo.





- 9. Syn dihydroxylation

- 3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- 6. Bromination

- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation



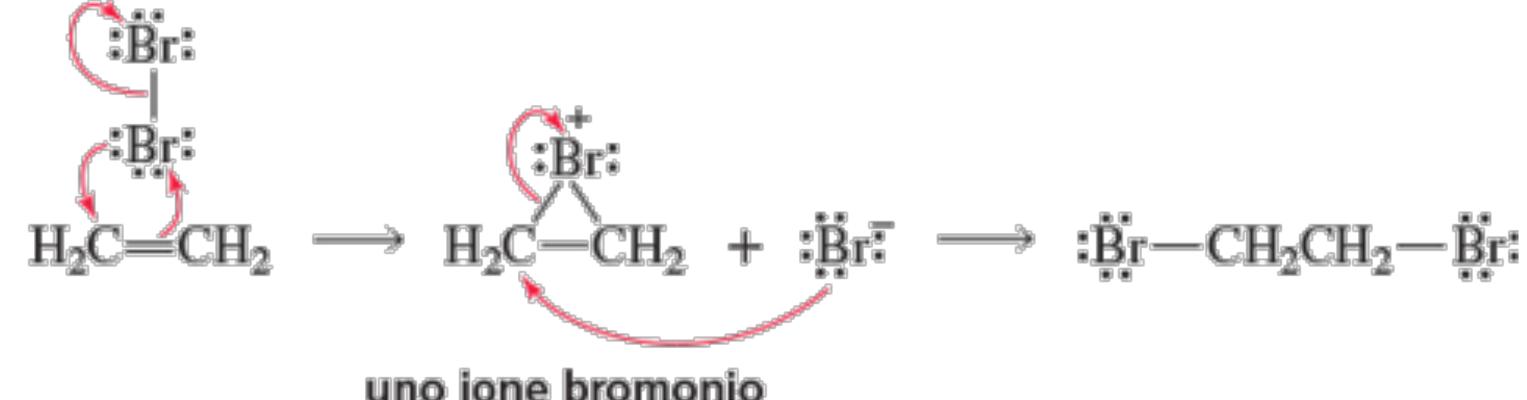
ADDIZIONE DI ALOGENI AGLI ALCHENI

dibromuro vicinale

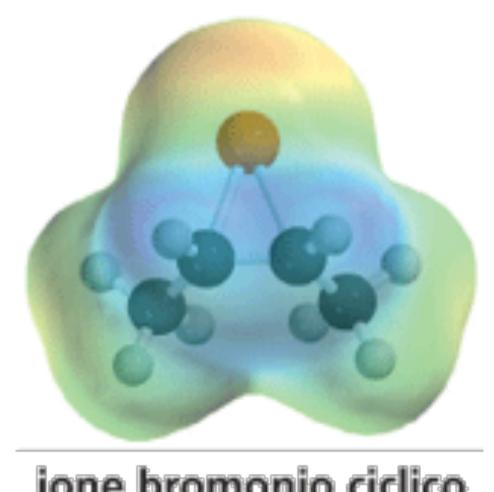
dicloruro vicinale

ADDIZIONE DI ALOGENI AGLI ALCHENI

MECCANISMO DELL'ADDIZIONE DI BROMO A UN ALCHENE



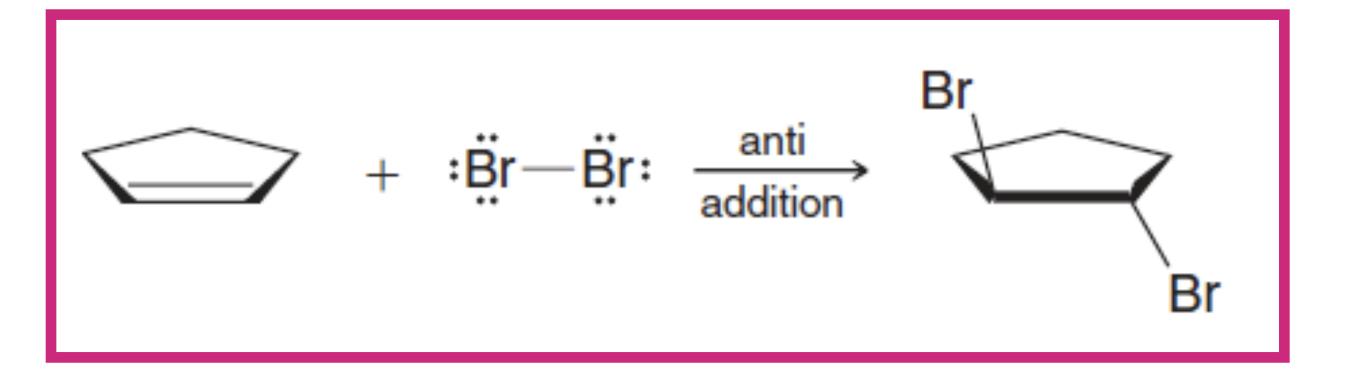
uno ione bromonio ciclico



ione bromonio ciclico

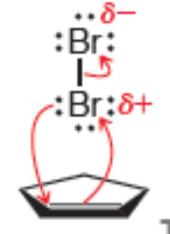


Estereochimica addizione ANTI di Br2 a un alchene



not

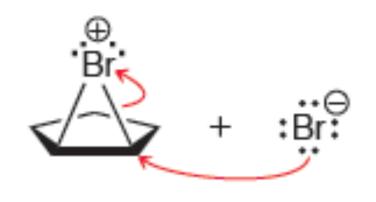




Nucleophilic attack

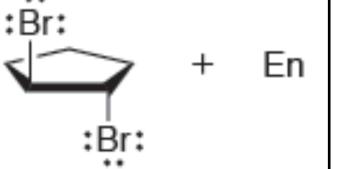
Loss of a leaving group

The alkene functions as a nucleophile and attacks molecular bromine, expelling bromide as a leaving group and forming a bridged intermediate, called a bromonium ion



Bromonium Ion Nucleophilic attack

Bromide functions as a nucleophile and attacks the bromonium ion in an S_N2 process







Estereochimica addizione ANTI di Br2 a un alchene

Addizione di Br2 al Cis-2-butene

Step 1

Step 2

$$\delta + : \dot{B}r: \rightarrow \dot{C} - \dot{C} + : \dot{B}r: \rightarrow \dot{A}r: \rightarrow$$

BrFIGURA 9.16 Stereochimica del- H_3C l'addizione di Br₂ al *cis-*2-butene. Si forma una miscela racemica dei Cammino a prodotti 25,35 e 2R,3R perché la Brreazione di Br- con entrambi (2S,3S)-Dibromobutano gli atomi di carbonio dello ione bromonio è ugualmente probabile. Specchio cis-2-Butene (achirale) Ione bromonio Cammino b intermedio



(2R,3R)-Dibromobutano

Stereochimica dell'Addizione di Br2 al trans-2-butene

FIGURA 9.17 Stereochimica Brdell'addizione di Br2 al trans-2butene. Si forma un prodotto meso. Br Cammino a (2S,3R)-Dibromobutano (meso) Specchio trans-2-Butene Cammino b Ione bromonio intermedio Br(2R,3S)-Dibromobutano (meso)



Reazioni stereospecifiche

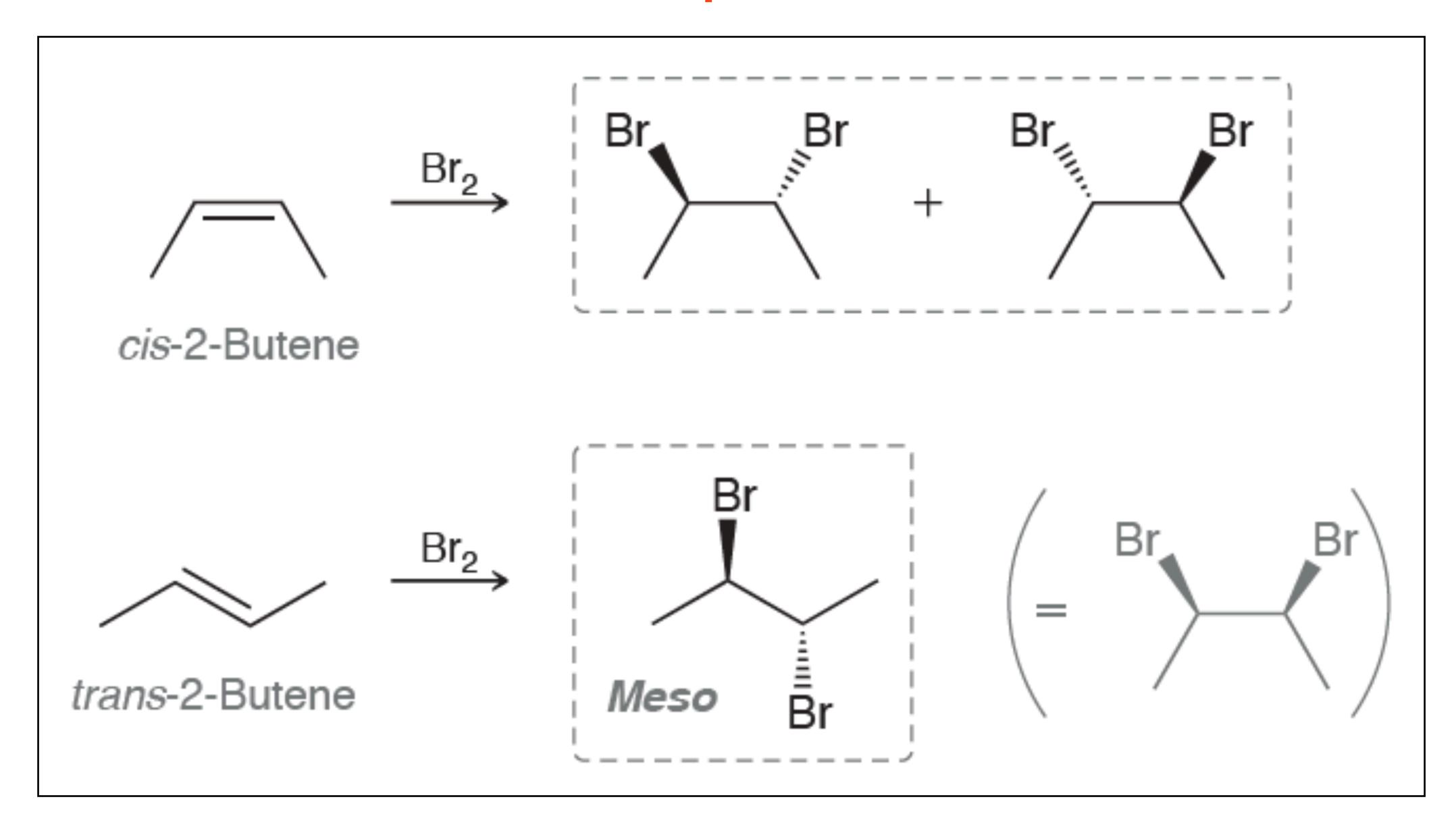
Reaction 2

H

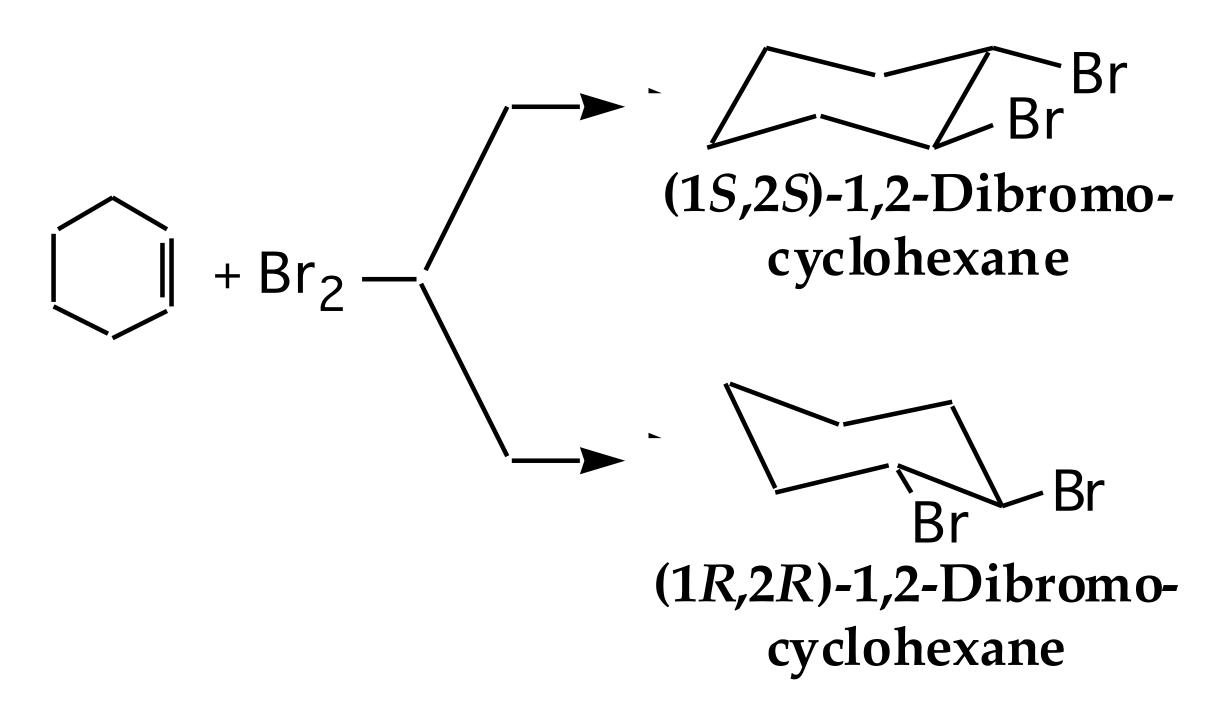
H

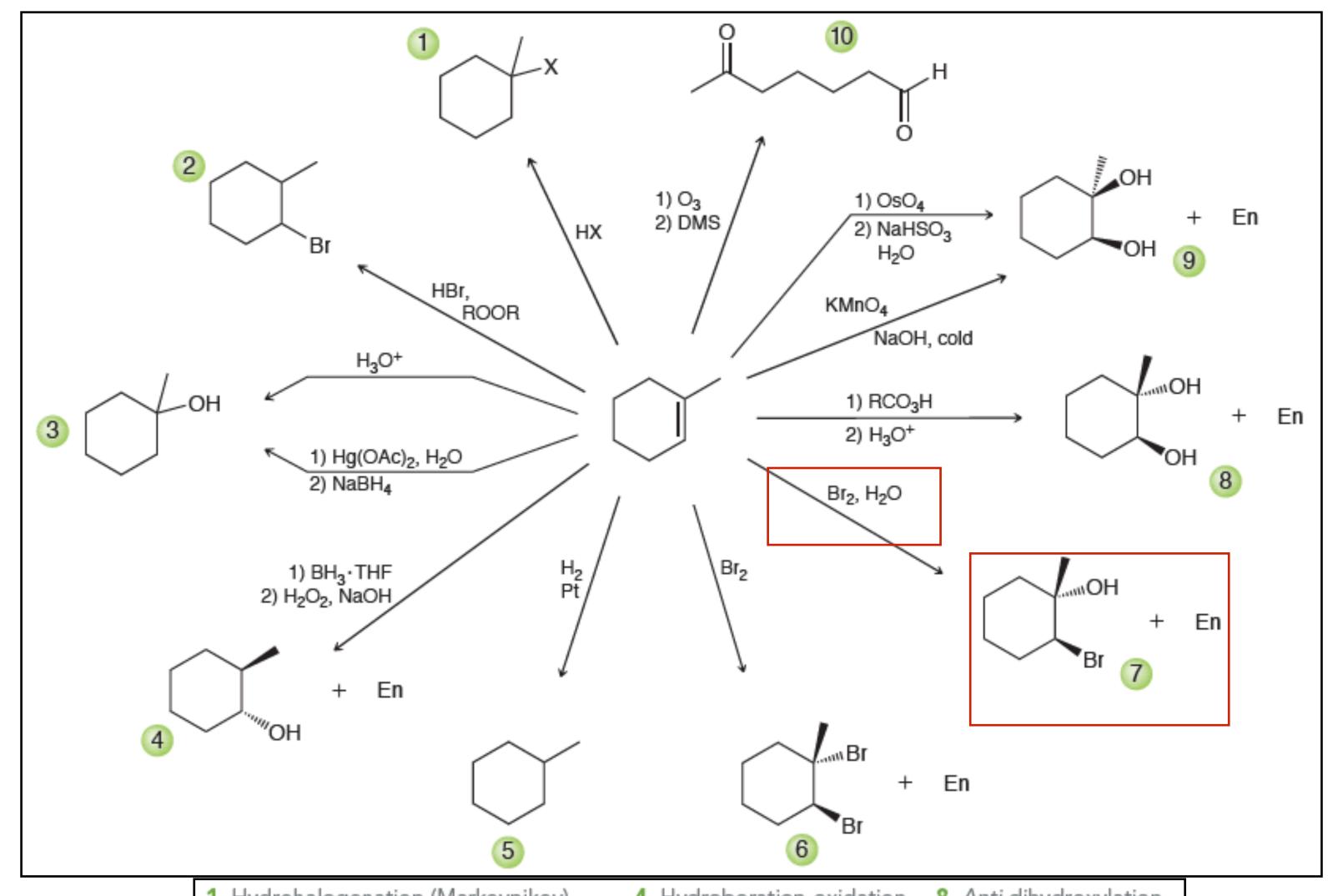
$$CH_3$$
 CH_3
 CH

Reazioni stereospecifiche



Reazioni stereospecifiche



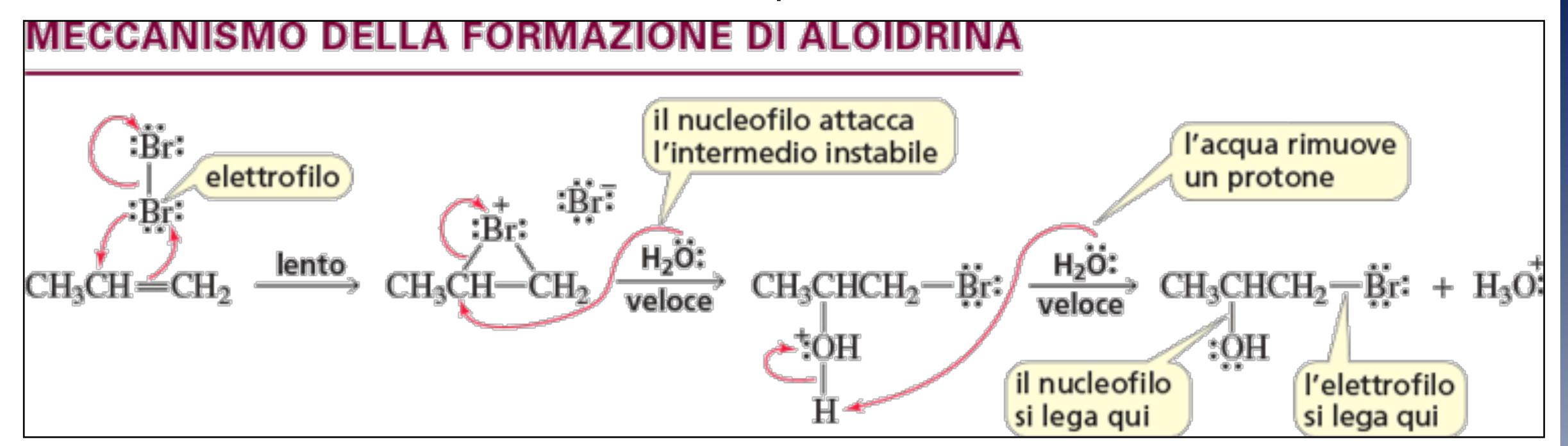


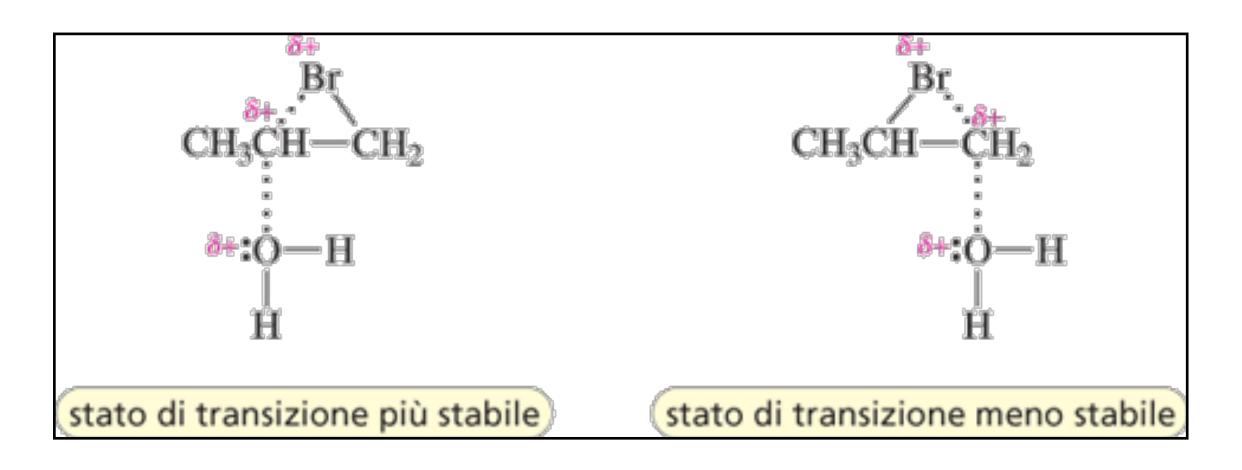
- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- 4. Hydroboration-oxidation
- 8. Anti dihydroxylation
- 2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov) 5. Hydrogenation
- 9. Syn dihydroxylation

- 3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- 6. Bromination

- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation

Nucleofili competitivi: Formazione di Alodrine

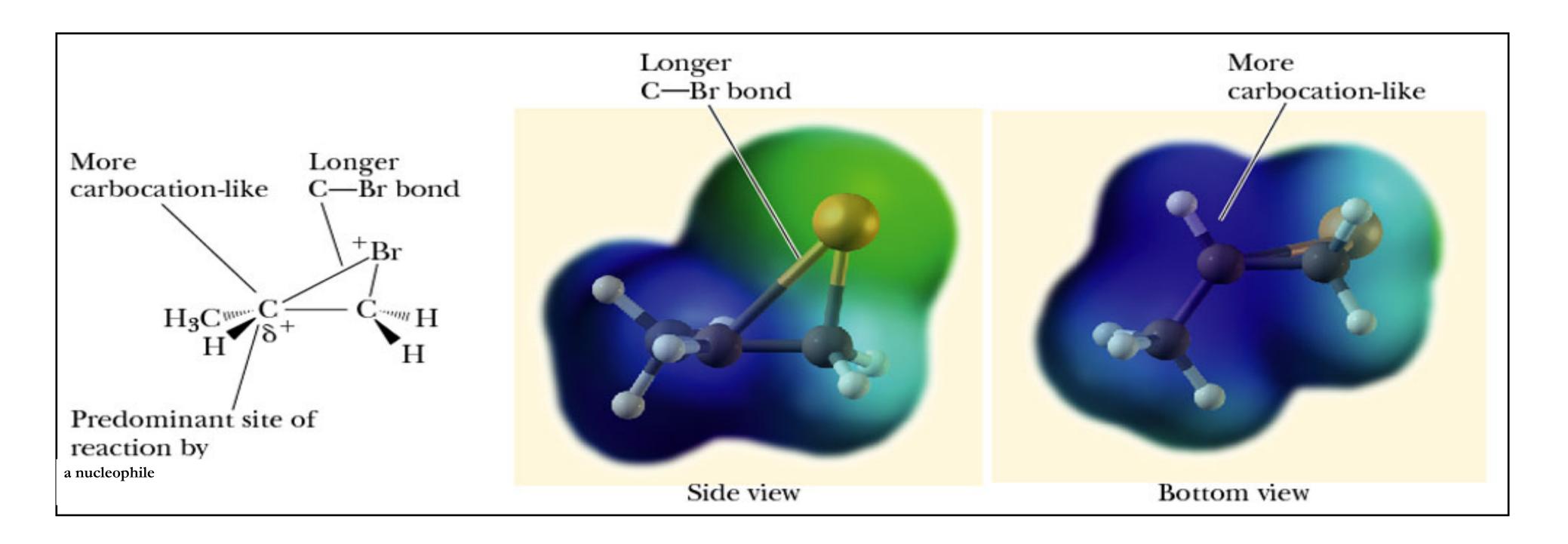




Anche questa reazione, dunque, segue la regola generale delle reazioni di addizione elettrofila: l'elettrofilo (in questo caso Br+) si lega al carbonio sp2 che è legato al maggior numero di idrogeni, mentre il nucleofilo (H2O) si lega all'altro carbonio sp2.



• Addizione de H₂O e Br (reazione REGIOSSELETIVA)



$$\frac{Br_2/H_2Q}{H} + \frac{Br_1/H_2Q}{H} + HBr$$
1-Methylcyclopentene
2-Bromo-1-methylcyclopentanol
(a racemic mixture)

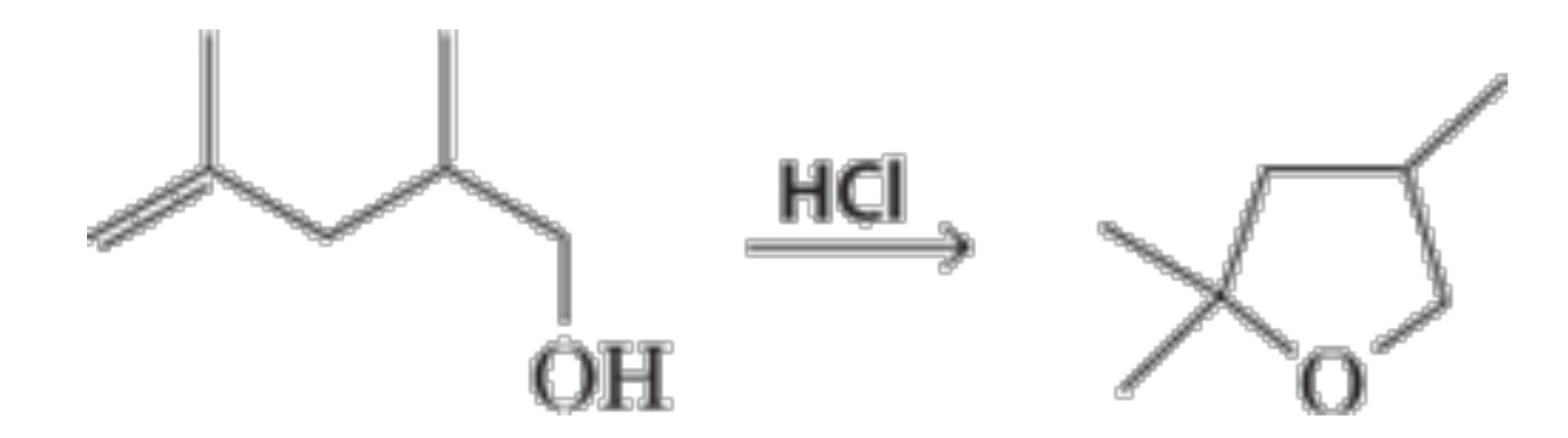
Nucleofili competitivi

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH} = \text{CCH}_3 + \text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHCCH}_3 + \text{HCl} \\ \hline \text{Cl} \text{ OCH}_3 \end{array}$$

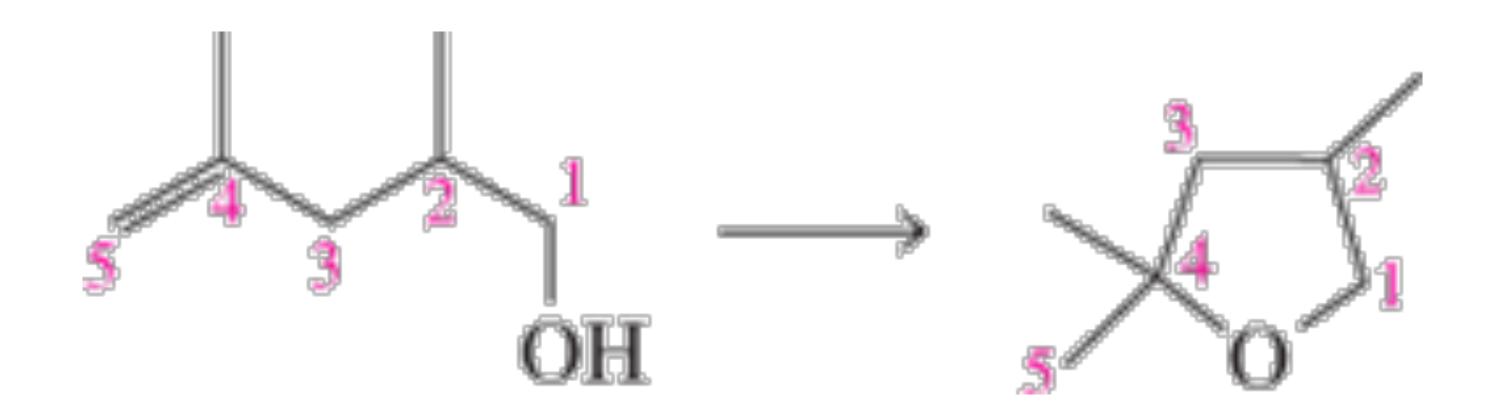
$$CH_3CH=CH_2 + Br_2 + NaCl \longrightarrow CH_3CHCH_2Br + NaBr$$

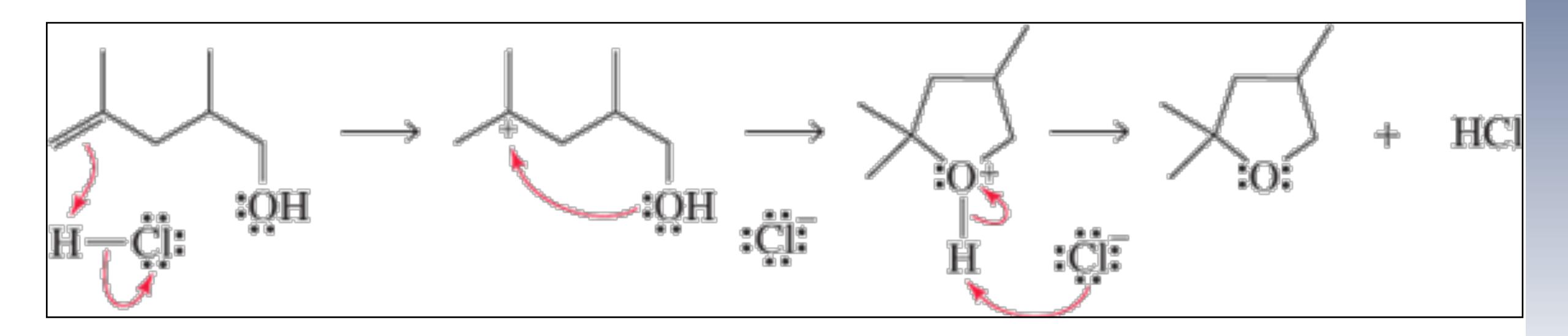


Proporre un meccanismo Proponi un meccanismo per la seguente reazione:



Proporre un meccanismo Proponi un meccanismo per la seguente reazione:



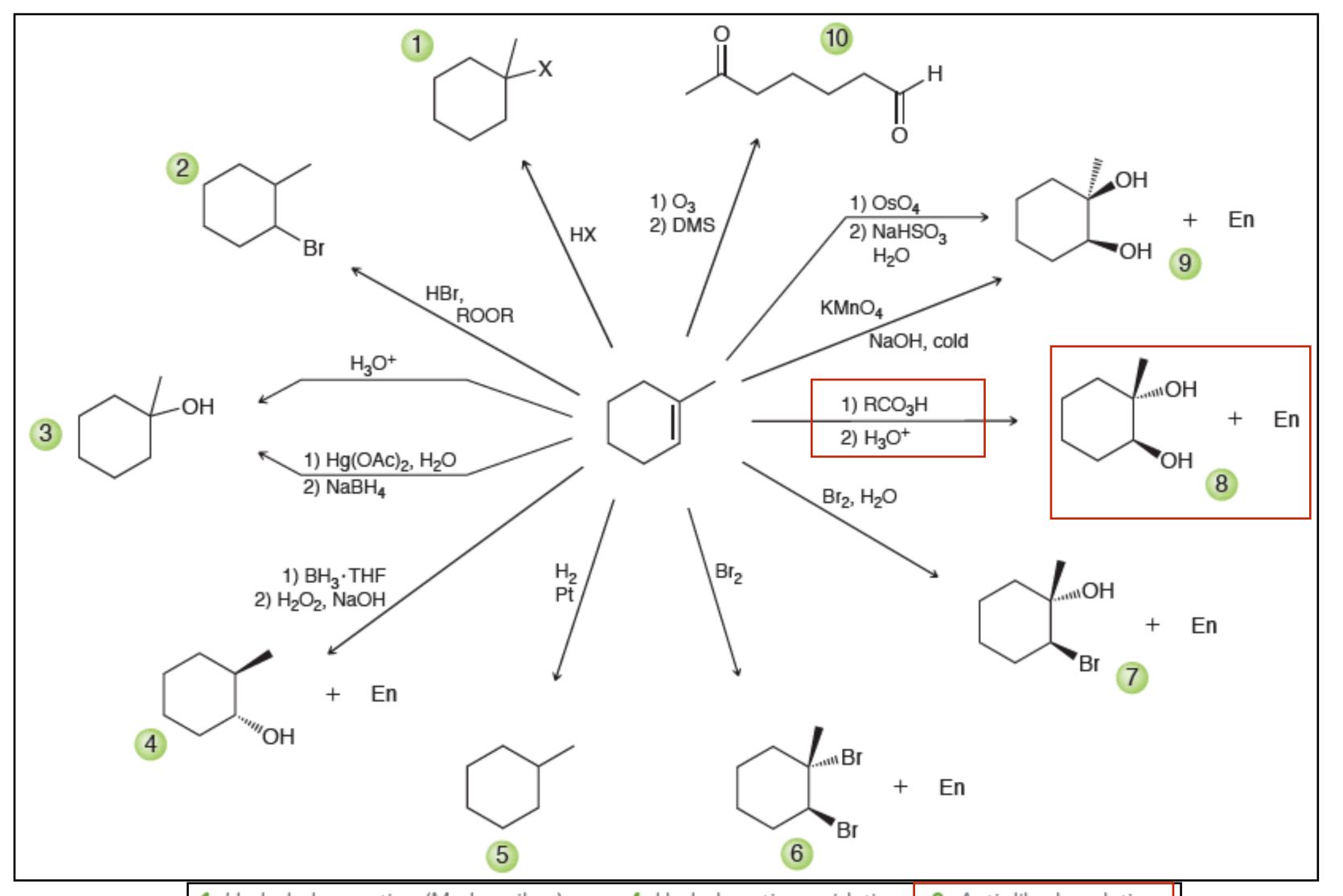


Proponi un meccanismo per la seguente reazione:

$$\rightarrow$$
 OH $\stackrel{Cl_2}{\longrightarrow}$ $\stackrel{Cl}{\longrightarrow}$ $\stackrel{Cl}{\longrightarrow}$ $\stackrel{O}{\longrightarrow}$

OSSIDAZIONE DEGLI ALCHENI:

- 1. EPOSSIDAZIONE
- 2. IDROSSILAZIONE (FORMAZIONE DI DIOLI CIS)
- 3. OZONOLISI (SCISSIONE OSSIDATIVA DEL DOPPIO LEGAME)



- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- 4. Hydroboration-oxidation
- 8. Anti dihydroxylation
- 2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov) 5. Hydrogenation
- 9. Syn dihydroxylation

- 3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- 6. Bromination

- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation



OSSIDAZIONE DEGLI ALCHENI:

1. EPOSSIDAZIONE E IDROLISI DELL'EPOSSIDO (FORMAZIONE DI 1,2-DIOLO TRANS)

$$C = C \qquad \xrightarrow{\text{Epoxidation}} \qquad C - C \qquad \xrightarrow{\text{H}_3O^+} \qquad C - C \qquad OH$$
An alkene An epoxide A 1,2-diol

ADDIZIONE DI UN PEROSSIACIDO AGLI ALCHENI

Un alchene può essere convertito in un epossido mediante un perossiacido.

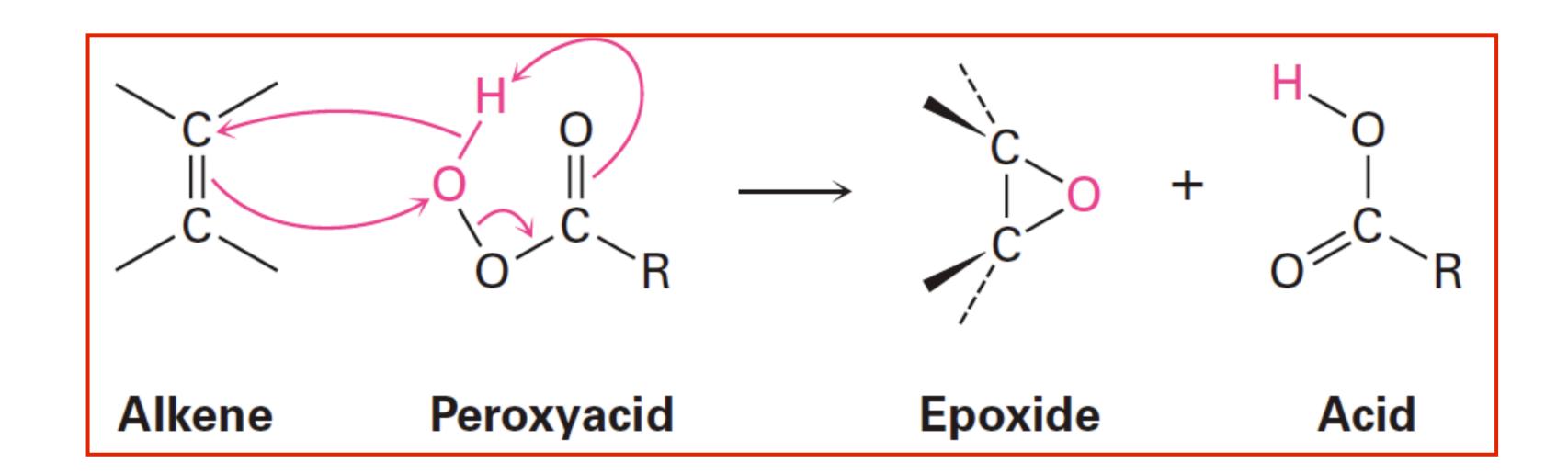
si rompe il legame
$$\pi$$
 due ossigeni σ due ossigeni σ RCH=CH $_2$ + R OOH σ un alchene un perossiacido si formano due nuovi legami σ un ossigeno un acido carbossilico

Il perossiacido comunemente impiegato per l'epossidazione è l'MCPBA (acido meta-cloroperossibenzoico).

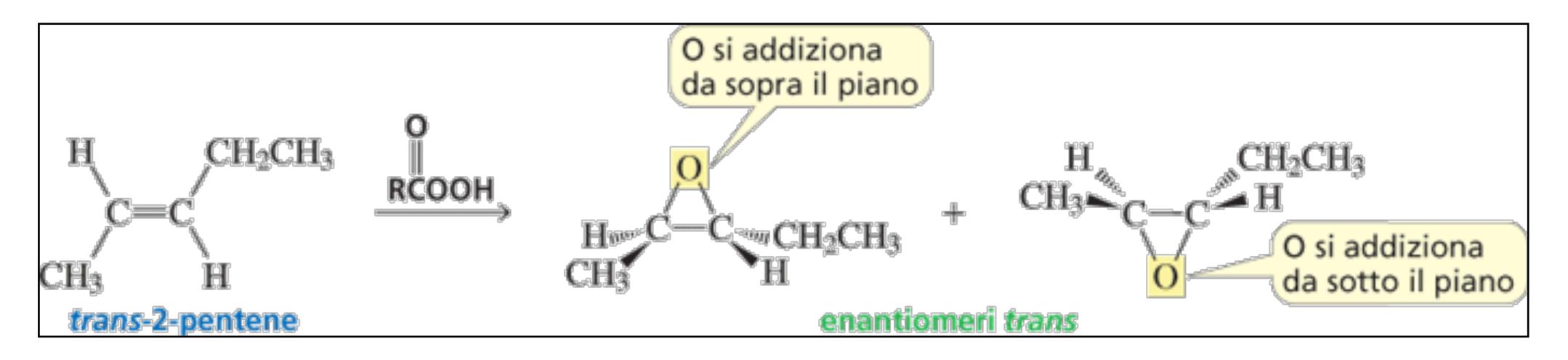


MECCANISMO DELLA EPOSSIDAZIONE DI UN ALCHENE

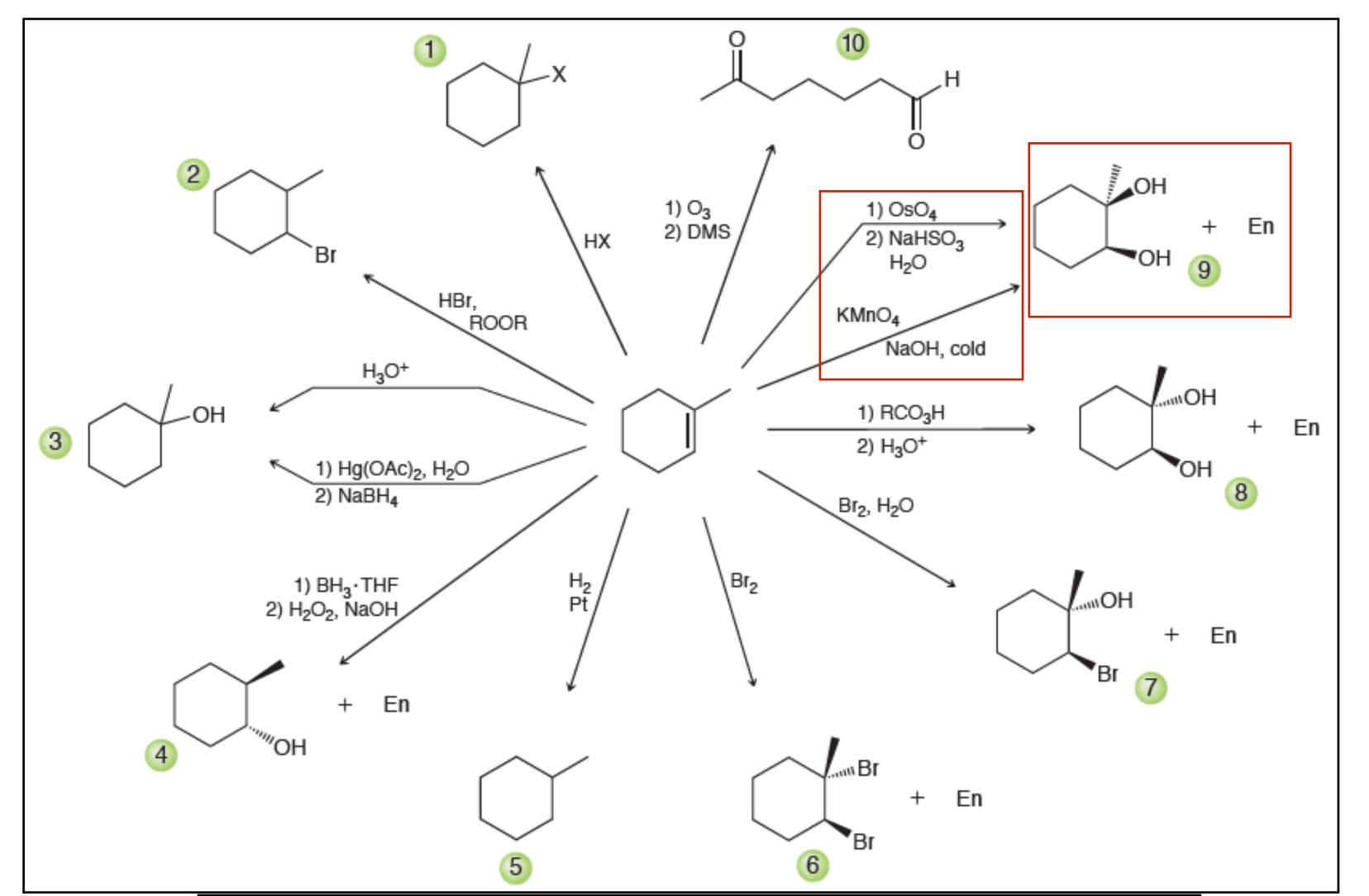




Stereochimica della reazione di addizione di perossiacidi



ADDIZIONE nucleofila A UN EPOSSIDO ACIDO CATALIZZATA (APERTIURA DI UN EPOSSIDO IN ACIDO)



- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- 4. Hydroboration-oxidation
- 8. Anti dihydroxylation
- 2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov) 5. Hydrogenation
- Syn dihydroxylation

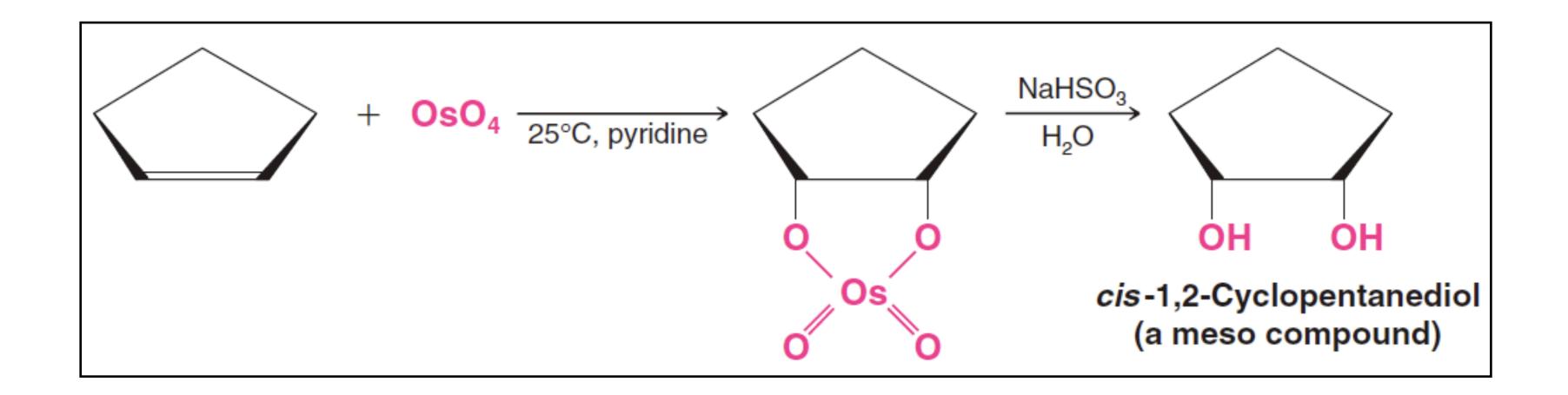
- 3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- 6. Bromination

- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation



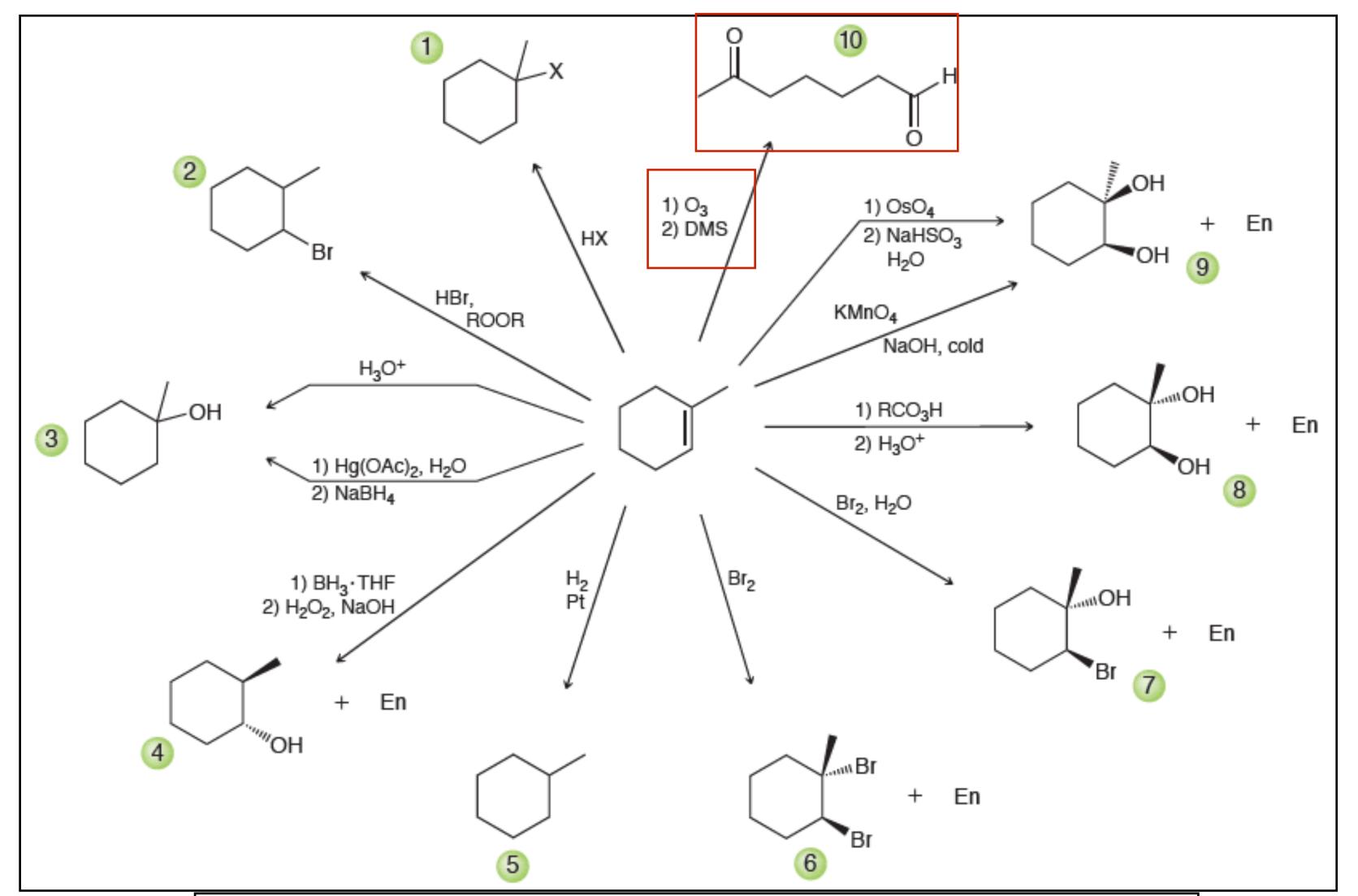
OSSIDAZIONE DI UN ALCHNE: IDROSSILAZIONE (ADDIZIONE SIN) (FORMAZIONE DI CIS-1,2-DIOLI)

$$C = C \qquad pyridine \qquad C = C \qquad NaHSO_3 \qquad C = C \qquad OH \qquad OH \qquad OH \qquad OH \qquad OS \qquad An osmate ester$$



OSSIDAZIONE DI UN ALCHNE: IDROSSILAZIONE (ADDIZIONE SIN) (FORMAZIONE DI CIS-1,2-DIOLI)

A cyclic osmate ester



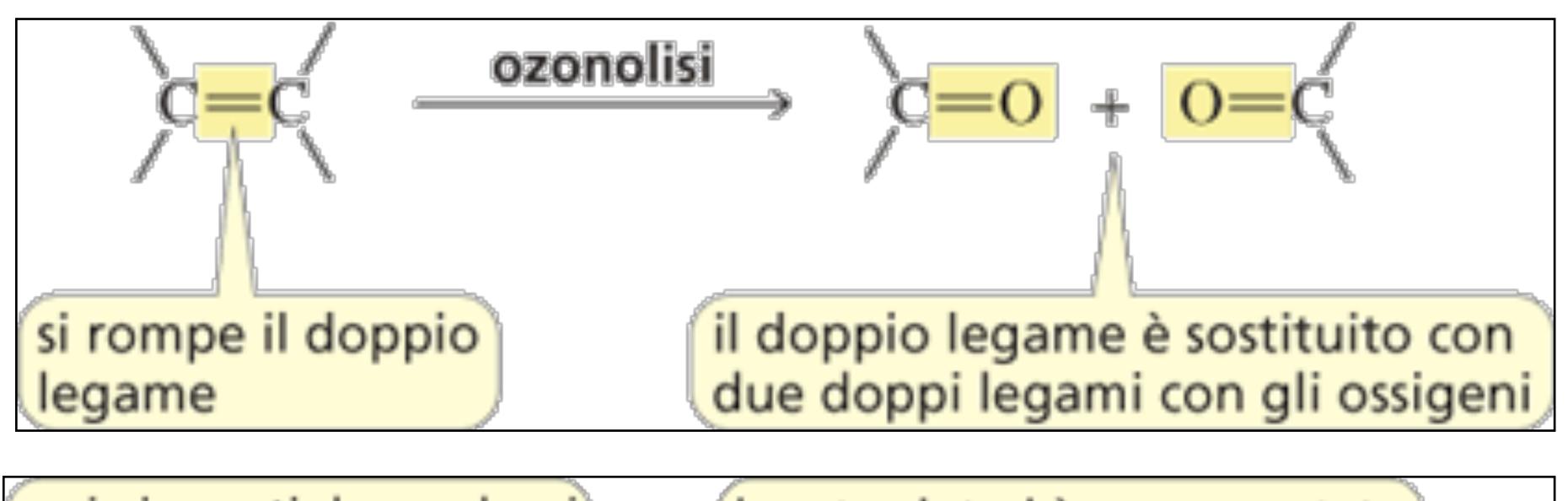
- 1. Hydrohalogenation (Markovnikov)
- 4. Hydroboration-oxidation
- 8. Anti dihydroxylation
- 2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov) 5. Hydrogenation
- Syn dihydroxylation

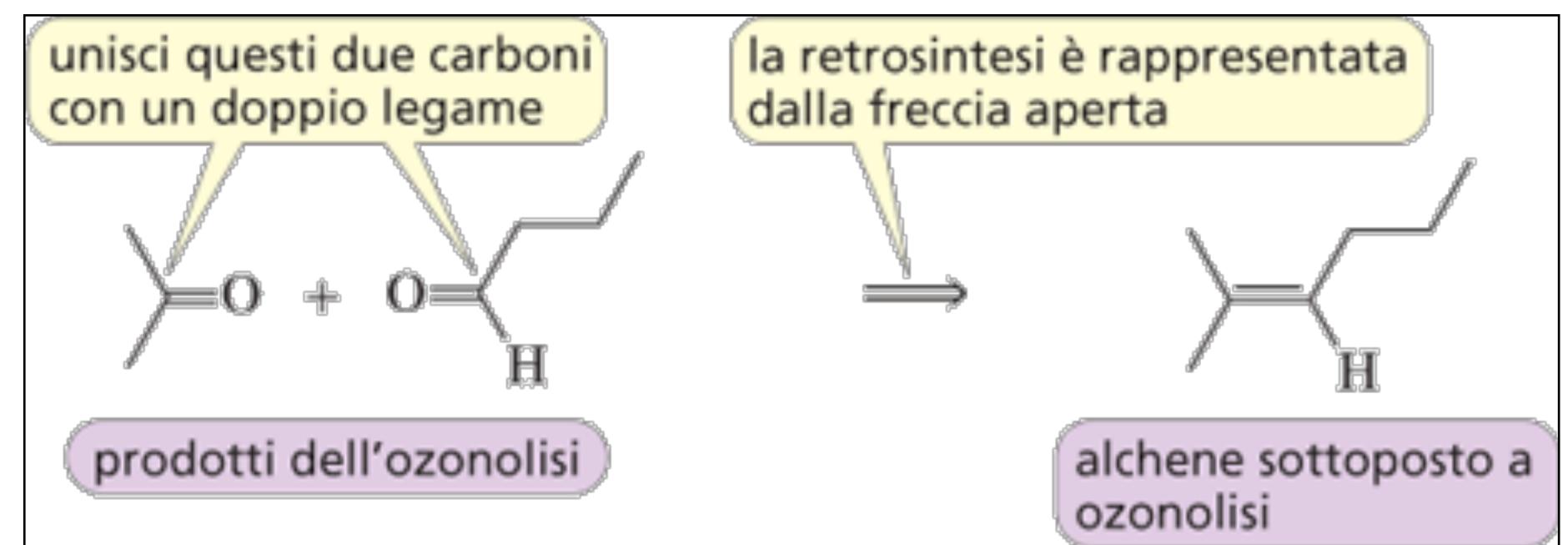
- 3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration
- 6. Bromination

- 10. Ozonolysis
- 7. Halohydrin formation



ADDIZIONE DI OZONO AGLI ALCHENI: L'OZONOLISI







ADDIZIONE DI OZONO AGLI ALCHENI: L'OZONOLISI

Ozone adds to the alkene to form an initial ozonide.

The initial ozonide fragments.

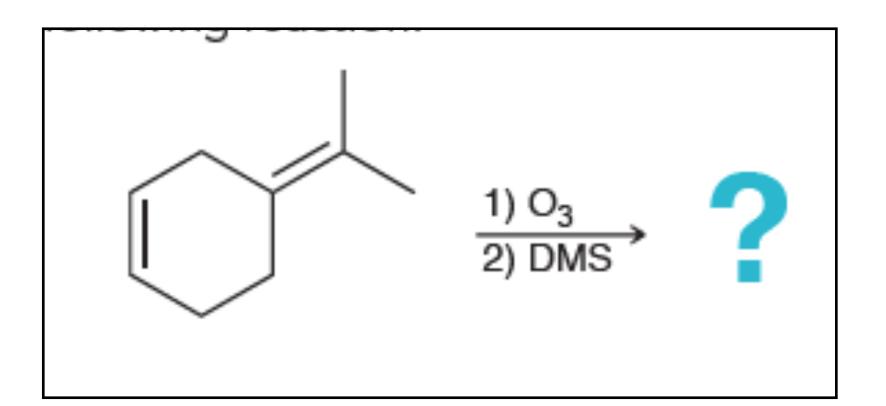
The fragments recombine to form the ozonide.

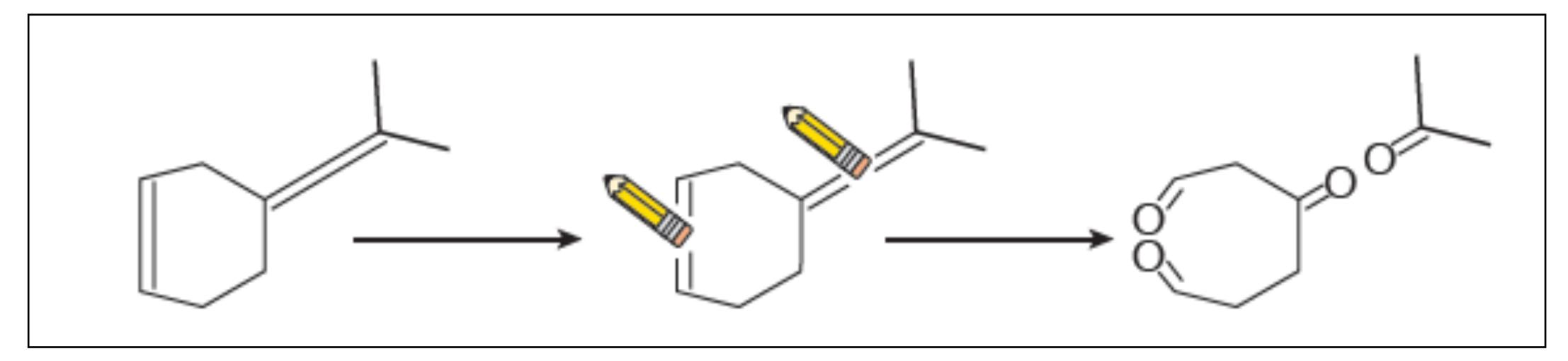
Ozonide

Aldehydes and/or ketones

Dimethyl sulfoxide







L'ozonolisi ossida gli alcheni ad aldeidi e chetoni.



L'ozonolisi ossida gli alcheni ad aldeidi e chetoni.

2-Methyl-2-butene

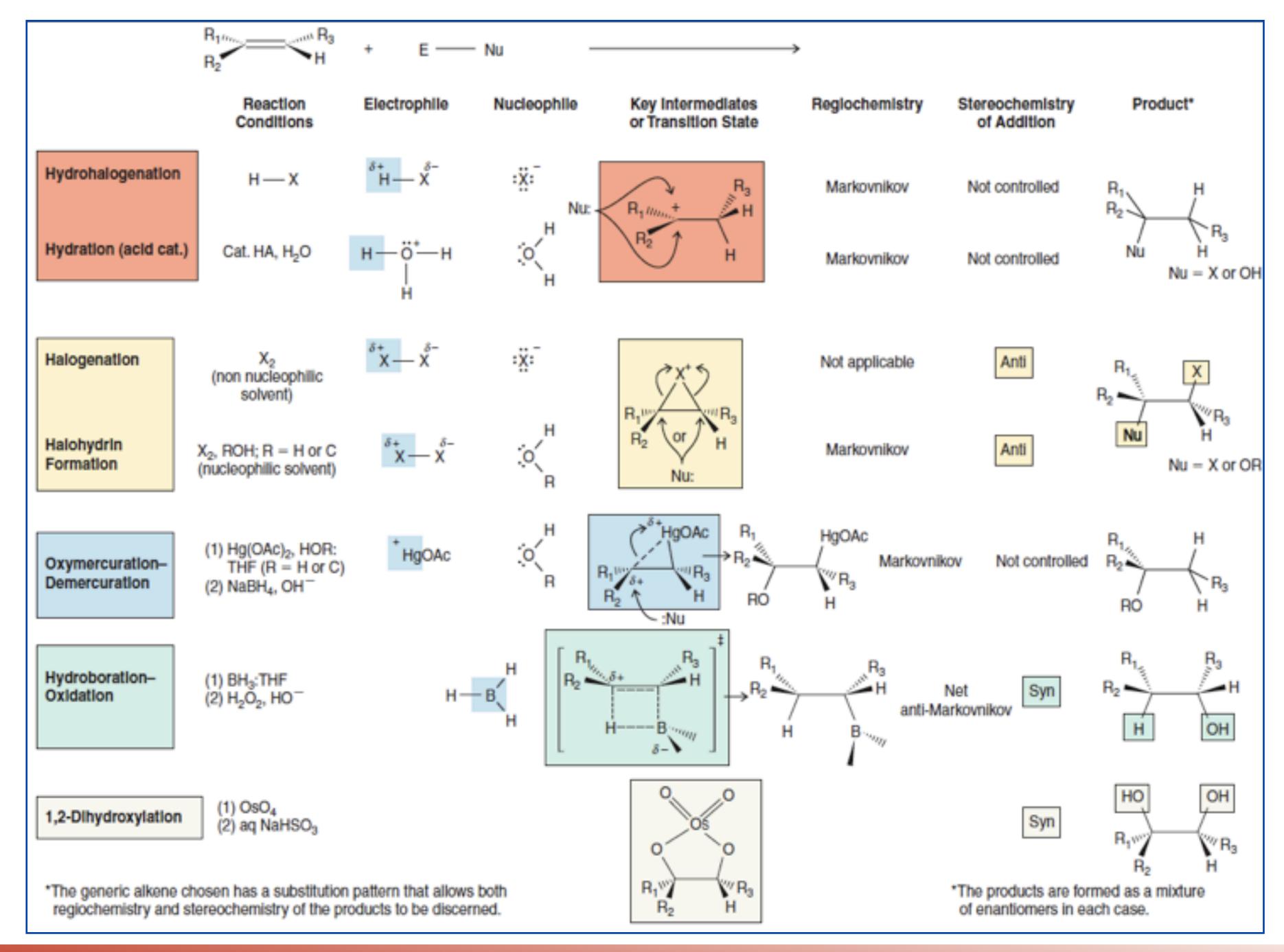
Acetaldehyde

3-Methyl-1-butene

Isobutyraldehyde Formaldehyde

$$\frac{(1) \ O_3, \operatorname{CH_2Cl_2},}{-78^\circ \operatorname{C}} \xrightarrow{-78^\circ \operatorname{C}} H$$
Unknown alkene (1-methylcyclohexene)





La stereochimica dei prodotti ottenuti dalle reazioni di addizione elettrofila agli alcheni è riassunta nella Tabella 6.1.

Tabella 6.1 Stereochimica delle reazioni di addizione ad alcheni		
Reazione	Tipo di addizione	Stereoisomeri che si formano
Addizioni che formano un centro asimmetrico nel prodotto		Se il reagente non ha centri asimmetrici, si otterrà una miscela racemica.
		Se il reagente ha un centro asimmetrico, si otterranno quantitativi diversi di una coppia di diastereoisomeri.
Addizioni che formano due centri asimmetrici nel prodotto		
Addizioni di reagenti che formano un intermedio carbocationico	sin e anti	Si otterranno quattro stereoisomeri (il cis e il trans formano gli stessi prodotti).
Addizione di H ₂ Addizione di perossiacidi Addizione di BH ₃ o BHR ₂	sin sin sin	cis → enantiomeri eritro o cis* trans → enantiomeri treo o trans
Addizione di Br ₂ , Br ₂ + H ₂ O, Br ₂ + ROH (ogni reazione che forma uno ione bromonio ciclico come intermedio)	anti	cis → enantiomeri treo o trans trans → enantiomeri eritro o cis*

^{*}Un composto aciclico forma gli enantiomeri eritro; un composto ciclico forma gli enantiomeri cis. Se i due centri asimmetrici hanno gli stessi sostituenti, si otterrà un composto meso invece che una coppia di enantiomeri eritro o cis.



REAZIONI REGIOSELETTIVE, STEREOSELETTIVE E STEREOSPECIFICHE

Una reazione regioselettiva forma un isomero costituzionale in quantità maggiore rispetto a un altro.



Una reazione stereoselettiva forma uno stereoisomero in quantità maggiore rispetto a un altro.

Una reazione è stereospecifica se il reagente può esistere sotto forma di diversi stereoisomeri e ciascuno stereoisomero del reagente produce un diverso stereoisomero del prodotto o una diversa serie di stereoisomeri.

$$c \rightarrow b$$
stereoisomeri

6B. Le reazioni degli alcheni

- (1) Addizione di acqua e acidi alogenidrici agli alcheni. Stabilità dei carbocationi.
- (2) Trasposizione dei carbocationi.
- (3) Regioselettività delle reazioni di addizione elettrofila (Regola di Markovnikov).
- (4) Addizione radicalica (anti-Markovnikov).
- (5) Idroborazione-ossidazione degli alcheni.
- (6) Addizione di alogeni agli alcheni.
- (7) Addizione di un perossiacido agli alcheni (epossidazione).
- (8) Addizione di ozono agli alcheni (ozonolisi).
- (9) Stereochimica delle reazioni di addizione agli alcheni: reazione regioselettiva, stereoselettiva o stereospecifica.