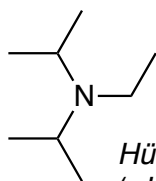


Übungen Organische Chemie II (7)

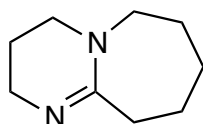
Lösungszettel

Aufgabe 7.1

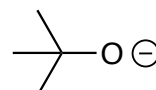
Die Olefine werden in einer Eliminierungsreaktion (hier E₂) hergestellt, am besten unter Verwendung einer Base, die kaum nukleophil ist, z. B. *Hünig*-Base (Ethyldiisopropylamin), DBU (Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) oder KO^tBu (Kalium-*tert*-Butanolat). Geeignete Lösungsmittel wären etwa DMSO oder *t*BuOH.



Hünig-Base
(pK_a der protonierten
Form [= Et(*i*Pr)₂NH⁺]: 11.4)

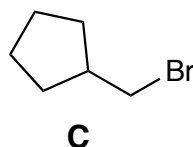
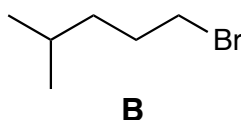
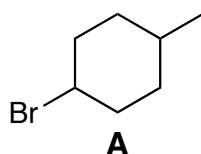


DBU
(pK_a der protonierten
Form [„unteres“ N-Atom
protoniert]: 12)



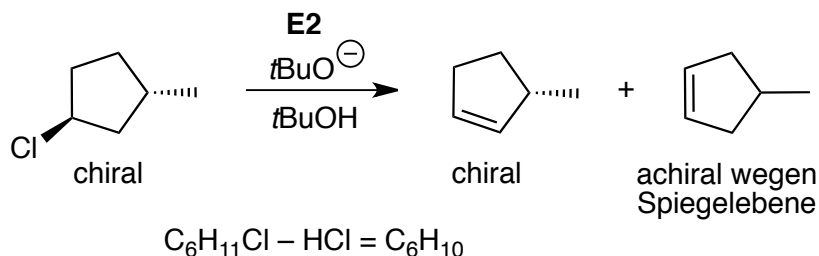
KO^tBu
(pK_a der protonierten
Form [= *t*BuOH]: 19)

Bei folgenden Substraten ergeben sich keine Regioselektivitätsprobleme bei der Eliminierung, da nur das gewünschte Produkt entsteht, unabhängig davon, welches H-Atom abstrahiert wird!



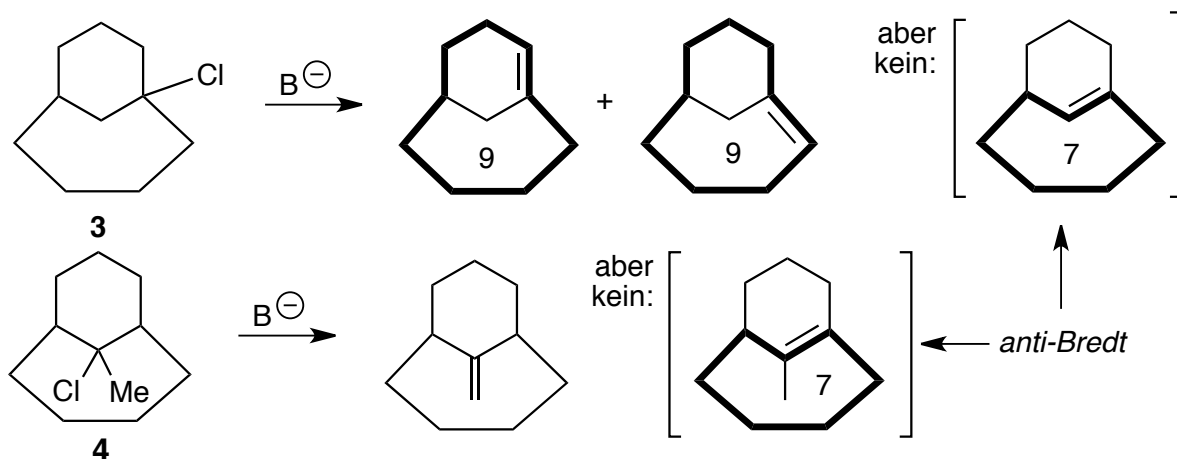
Aufgabe 7.2

Um herauszufinden, welche Reaktion hier abläuft, vergleichen Sie zunächst die Summenformeln von Reaktant und Produkt(en): offensichtlich geht es hier um eine Eliminierung von HCl (-Cl als Abgangsgruppe; die Formel C₆H₁₀ entspricht 2 Doppelbindungsäquivalenten). Identifizieren Sie alle β-H-Atome und analysieren Sie, welche davon ggf. für eine Eliminierung des durch die Reaktionsbedingungen diktierten Typs in Frage kommen. Haupt- und Nebenprodukt ergeben sich aus stereochemischen Betrachtungen bzw. einer Analyse der Molekülsymmetrien.

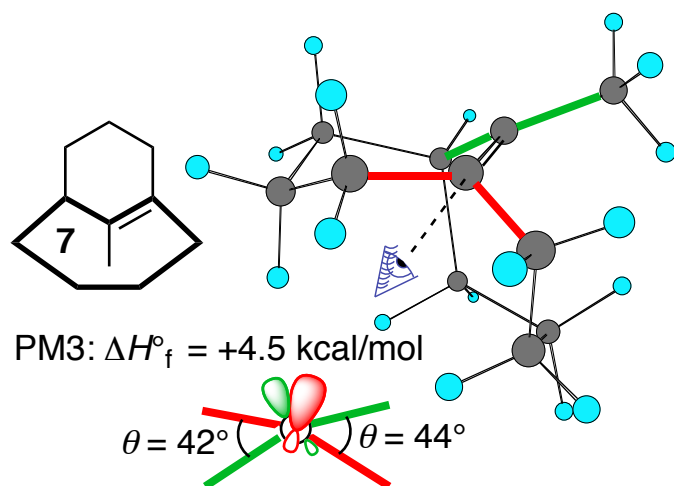
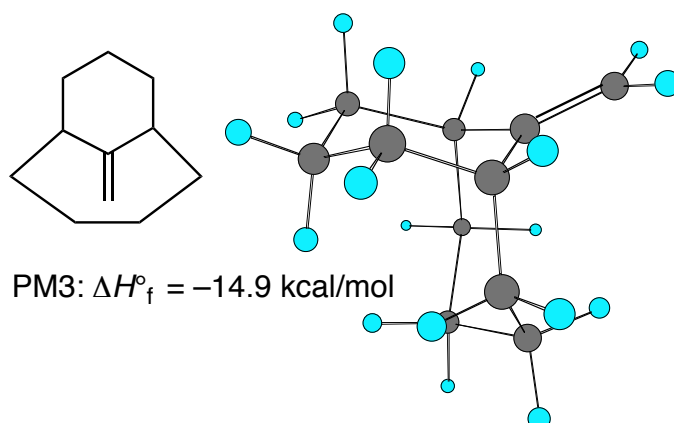


Aufgabe 7.3

Verbindungen **1** und **2**: keine Eliminierungsreaktion wegen *Bredtscher* Regel (*trans*-Anteil der Doppelbindung käme in einen 6- bzw. 7-gliedrigen Ring zu liegen, was zu übermässiger Spannung führen würde).



Nachfolgend sehen Sie für die letzte Reaktion ($4 \rightarrow$) einen Vergleich des gebildeten *Bredt*-Produkts mit dem nicht gebildeten *anti-Bredt*-Produkt (berechnete Strukturen und Bildungsenthalpien).

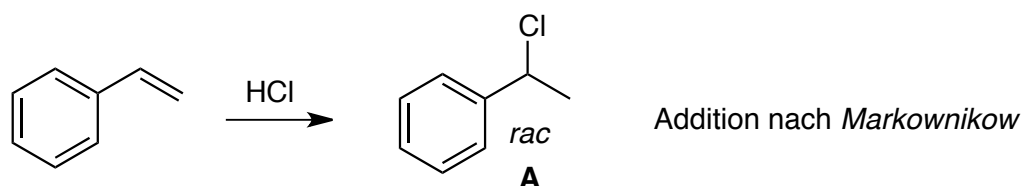


Beim *anti-Bredt*-Produkt (unten) sieht man deutlich die Verdrillung der „Doppelbindung“ und beim Blick entlang derselben erkennt man, dass die „p-Orbitale“ nicht mehr parallel stehen und somit nicht mehr gut überlappen (\rightarrow weitgehende Aufhebung der π -Bindung; diradikaloide Spezies). Zur Form der gezeigten Orbitallappen: aufgrund der Deformation ist die Bindungsgeometrie der C-Atome der „Doppelbindung“ nicht mehr trigonal planar, sondern pyramidalisiert, und ihre Hybridisierung tendiert in Richtung sp^3 .

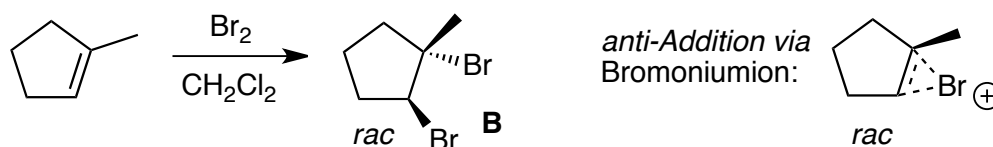
Aufgabe 7.4

♦ Die Addition von HCl an Ethenylbenzol (Vinylbenzol, Styrol) erfolgt zweistufig, wobei zunächst ein Proton unter Bildung des stabileren, sekundär-benzylicischen Carbeniumions addiert wird. An letzteres lagert sich im zweiten Schritt ein Chloridion an, so dass die Addition insgesamt nach *Markownikow* erfolgt (im historischen und modernen Sinn).

Da der Angriff von Cl^- von beiden enantiotopen Seiten des Carbeniumzentrums (trigonal-planare Bindungsgeometrie, drei verschiedene Liganden) mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt, entsteht das chirale Produkt als racemisches Gemisch. Dies ergibt sich auch aus der Tatsache, dass alle Reaktanten achiral sind und keine chiralen Hilfsstoffe verwendet wurden.

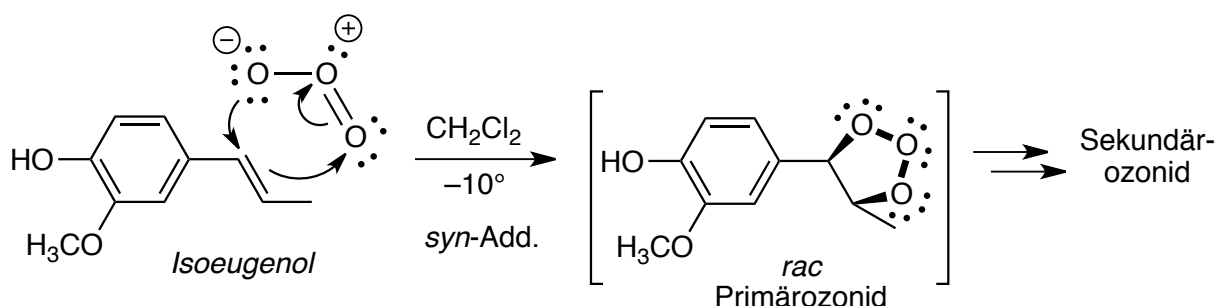


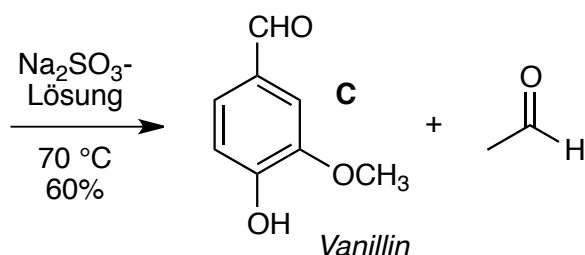
♦ Die zweistufige Addition von Br_2 an 1-Methylcyclopent-1-en liefert zunächst ein Bromoniumion. Da die vorliegende Doppelbindungseinheit aufgrund ihres (unsymmetrischen) Substitutionsmusters ebenfalls zwei enantiotope Seiten aufweist, entsteht das Bromoniumion in racemischer Form. Rückseitenangriff von Br^- am Bromoniumion unter Inversion am angegriffenen C-Atom sowie Retention am Nachbaratom führt zum Endprodukt **B** mit *trans*-ständigen Bromatomen.



N. b. Der Einfachheit halber zeichnet man bei Synthesen oft nur *ein* Enantiomer und versteht dieses mit dem Zusatz *rac* oder (\pm) wenn man auszudrücken will, dass es sich um ein racemisches Gemisch (beide Enantiomere im Verh. 1 : 1) handelt. Das Plusminus-Symbol bezieht sich auf das Vorzeichen des spezifischen Drehwerts α_λ^T der Verbindung: (+) für das eine Enantiomer, (–) für das andere und (\pm) für das racemische Gemisch.

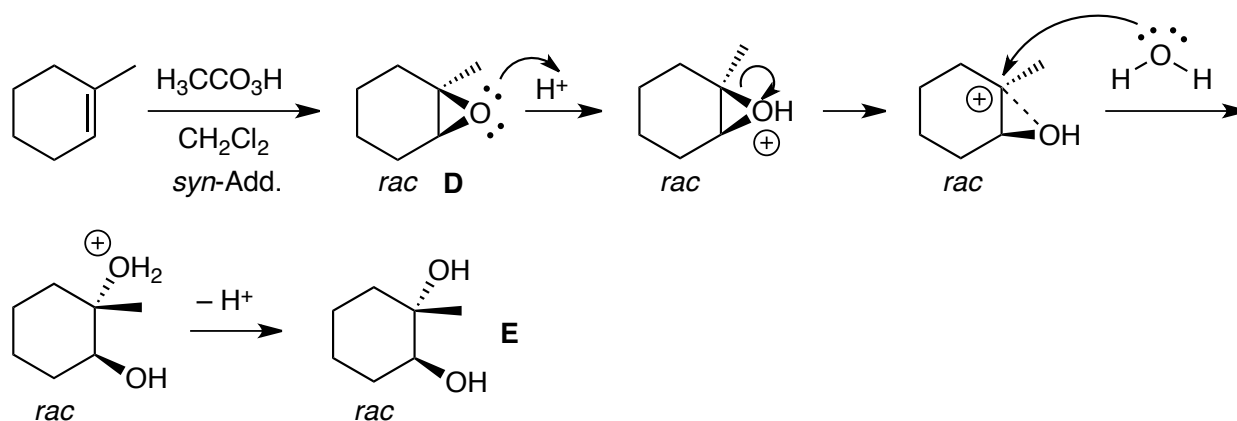
♦ Ozon stellt einen 1,3-Dipol dar und geht mit der Doppelbindung von Isoeugenol (aromatischer Inhaltsstoff von Muskatnüssen, Gewürznelken, Dill und Ylang-Ylang-Öl) eine 1,3-dipolare Cycloaddition ($(4\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition) ein. Diese erfolgt streng *syn*, wie aus der abgebildeten Struktur des Primärozonids ersichtlich ist.



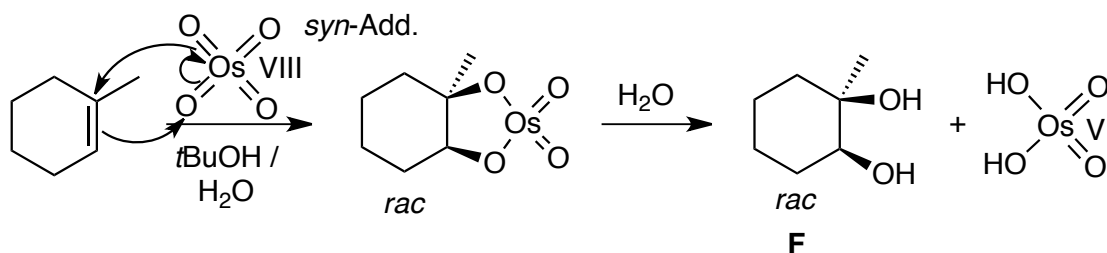


Über mehrere Zwischenstufen führt die Aufarbeitung unter reduktiven Bedingungen [ge-
läufige Reagenzien dafür sind auch Me_2S , Zn/HOAc oder H_2/Pt] zu zwei Aldehyd-
Bruchstücken. Oxidative Aufarbeitung [Reagenzien: CrO_3 oder H_2O_2] würde hingegen die
entspr. Carbonsäuren liefern).

♦ Epoxidierung des Alkens mit Peressigsäure führt hier zu einem racemischen Oxiran.
Ringöffnung unter wässrig-sauren Bedingungen (cf. Übung 5) liefert in einer nukleophi-
len Substitution ($\text{Nu} = \text{H}_2\text{O}$) ein *vicinales* Diol (1,2-Diol). Am nukleophil angegriffenen C-
Atom findet dabei eine *Walden-Umkehr* statt, während die Konfiguration des benachbar-
ten C-Atoms erhalten bleibt.

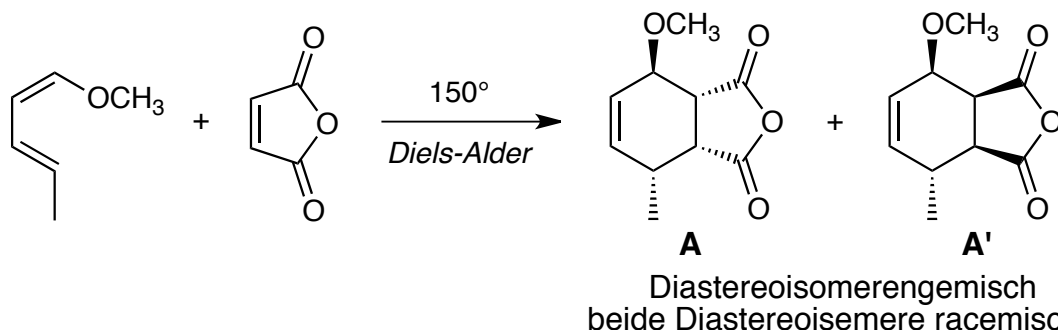


♦ Durch *syn*-Addition von Osmiumtetroxid an die Doppelbindung entsteht ein racemi-
scher „Osmat-Ester“, dessen hydrolytische Spaltung ebenfalls zu einem *vic*-Diol führt. Be-
achten Sie, dass **E** und **F** diastereoisomer zueinander sind. Durch die Wahl der Methode
hat man es hier also in der Hand, ausgehend vom gleichen Alken zwei diastereomere
1,2-Diole herzustellen. Diese Reaktion stellt übrigens – genau wie die Epoxidierung, die
Ozonolyse oder die Bromaddition – eine Oxidation des organischen Ausgangsmaterials
(Alken) dar. Bei der Addition von HCl hingegen wird ein C-Atom oxidiert (Aufnahme von
 Cl) das andere reduziert (Aufnahme von H).

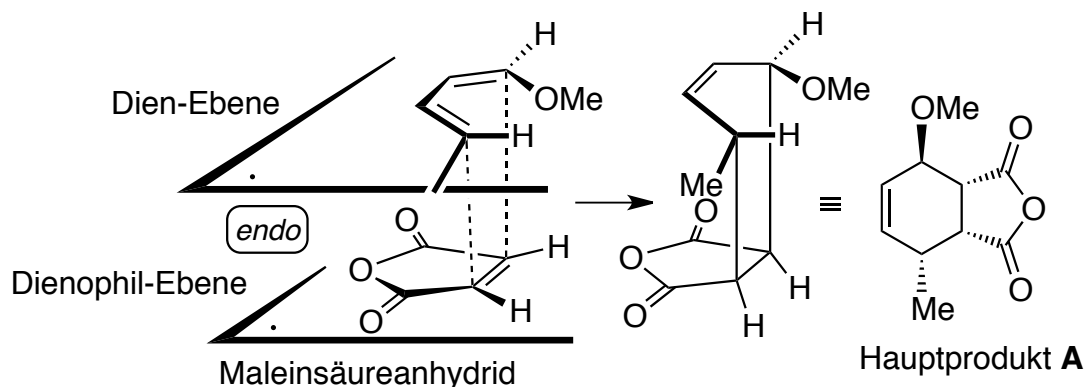


Aufgabe 7.5

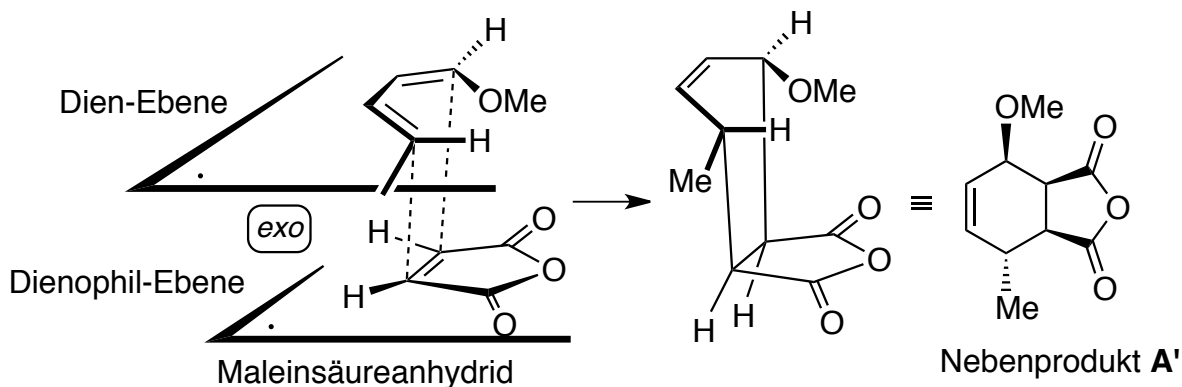
Bei dieser *Diels-Alder*-Reaktion entsteht aufgrund zweier möglicher Orientierungen des Dienophils relativ zum Dien ein Hauptprodukt **A** (resultiert aus der bevorzugten *endo*-Orientierung im ÜZ) sowie ein Nebenprodukt **A'** (resultiert aus der *exo*-Orientierung):



Die korrekte Konfiguration des Produkts erhält man bei näherer Betrachtung des ÜZ. Nachfolgend ist der *endo*-ÜZ für die Entstehung von **A** gezeigt. Die *endo*-Regel von Alder besagt, dass der ÜZ, bei dem sich die Carbonyl- π -Systeme des Dienophils mit dem Dien decken (\rightarrow *endo*), energieärmer ist als der entspr. *exo*-ÜZ, was bei kinetisch kontrollierten *Diels-Alder*-Reaktionen [alle in der OC II besprochenen $[4 + 2]$ -Cycloadditionen gehören dazu] zum sog. *endo*-Produkt als Hauptprodukt führt. (Gilt analog für andere Dienophile, die Substituenten mit π -e $^-$ enthalten.)



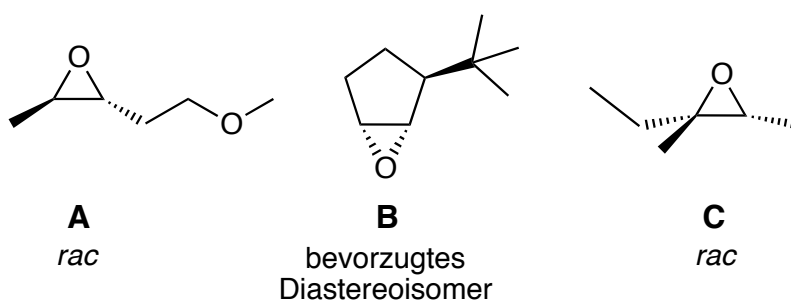
Das andere Diastereoisomer (**A'**) entsteht, wenn sich das Dienophil dem Dien nicht *endo*, sondern *exo* nähert: Carbonyl- π -Systeme decken sich *nicht* mit dem Dien- π -System. Dieser ÜZ ist i. A. wg. fehlender günstiger WW zwischen den π -Systemen des Diens und der Dienophil-Substituenten energetisch weniger günstig.



Die Enantiomere der gezeigten Strukturen von **A** und **A'** entstehen jeweils, wenn die beiden Reaktionspartner bei gleicher *endo/exo*-Orientierung ihre relative Position („oben“ und „unten“) tauschen. Da Dien und Dienophil im vorliegenden Fall achiral sind, sind die entspr. ÜZ {oben/unten} und {unten/oben} enantiomer zueinander; folglich sind sie iso-energetisch, so dass die beiden Enantiomere von **A** und die beiden von **A'** jeweils in gleichen Mengen gebildet werden (\rightarrow **A** und **A'** entstehen also als racemische Gemische!).

Aufgabe 7.6

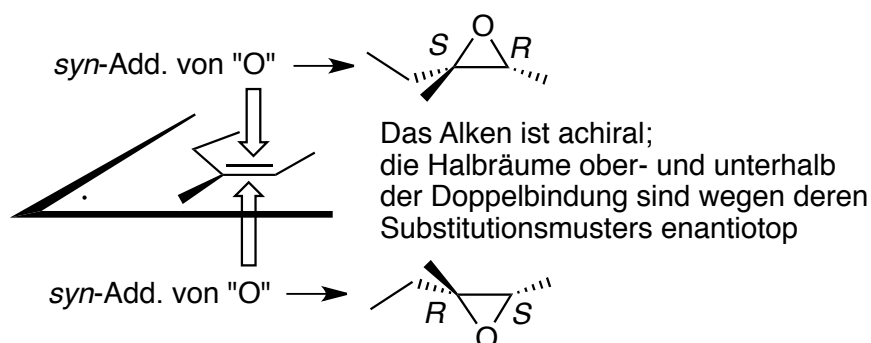
a) Bei der Epoxidierung von Alkenen mit Persäuren (MCPBA = *m*-Chlorperbenzoesäure = 3-Chlorperbenzoesäure) erfolgt *syn*-Addition des aus der Persäure übertragenen O-Atoms (das O-Atom der OH-Gruppe). Deshalb bestehen die *cis/trans*-Beziehungen zwischen den Substituenten an der Doppelbindung im gebildeten Dreiring fort.



Aus **2** entsteht aus sterischen Gründen hauptsächlich Diastereomer **B**, in dem die *tert*-Butylgruppe und das eingeführte O-Atom *trans* zueinander stehen: die Persäure nähert sich der Doppelbindung bevorzugt von der der *t*Bu-Gruppe abgewandten Seite des Fünfrings (energieärmerer ÜZ).

b) Alken **3** (\rightarrow **C**) reagiert schneller als **1** (\rightarrow **A**) und **2** (\rightarrow **B**), denn die Doppelbindung von **3** (trisubstituiert) ist elektronenreicher als die von **1** und **2** (jeweils disubstituiert). Die bei **C** im Vergleich zu **A** ebenfalls leicht zunehmende sterische Hinderung fällt nicht so stark ins Gewicht.

Details zur Bildung von **C**:



c) Unter den basischen (Methylamin!) Reaktionsbedingungen erfolgt die Öffnung des Oxiranrings in einer S_N2 -Reaktion durch Angriff des Nukleophils am elektronenärmeren C-Atom. Die dabei stattfindende Inversion ist im Produkt nicht sichtbar, da das Reaktionszentrum kein stereogenes Zentrum ist. Die Konfiguration am benachbarten C-Atom bleibt bei der Reaktion erhalten. Der Stickstoff des gebildeten sekundärenamins kann als

Nukleophil mit einem 2. Äquivalent des Oxirans reagieren und liefert schliesslich das (*S,S*)-konfigurierte tertiäre Amin als Produkt zweier aufeinanderfolgender Substitutionen.

Y. Yan, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1567.

