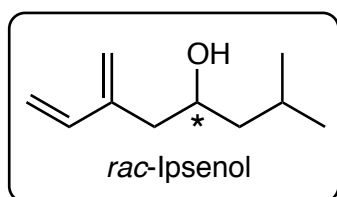
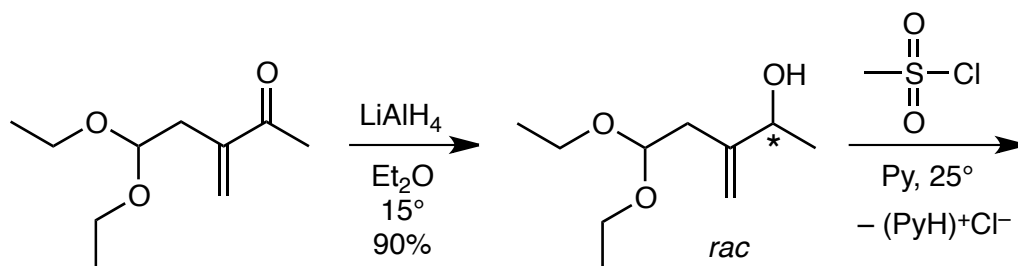


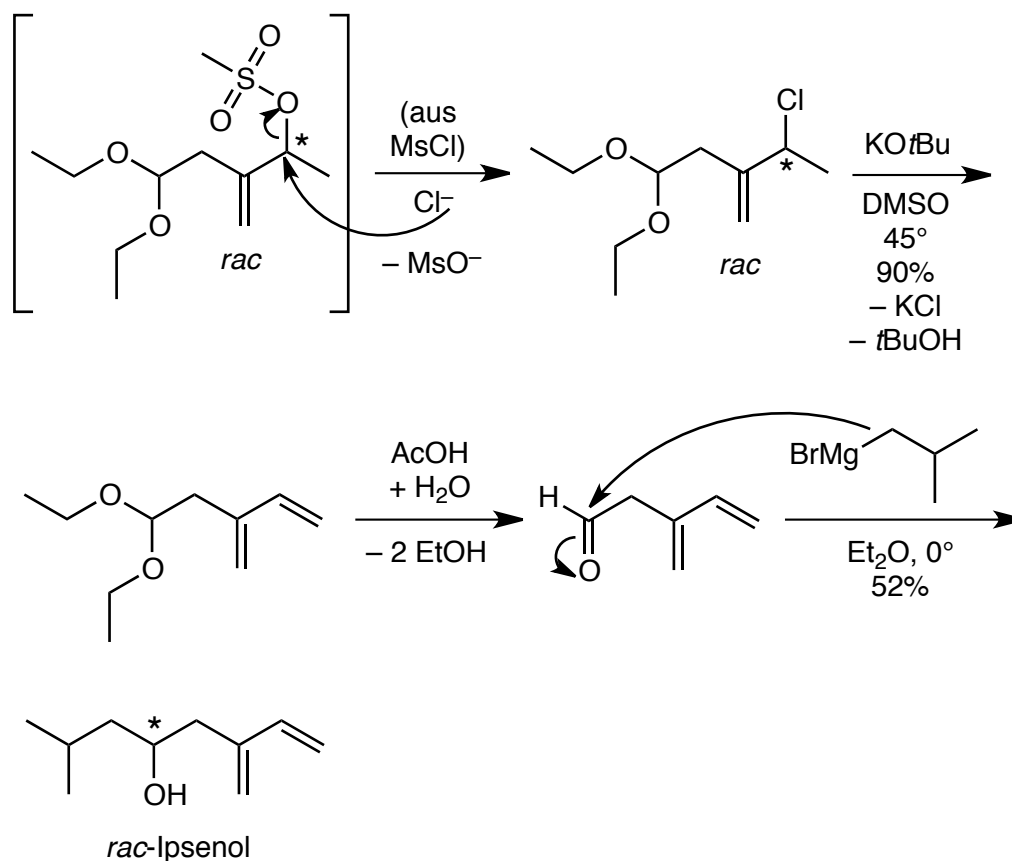
Beispiel 9.17 – Sequenz mit *Grignard*-Reaktion

In der folgenden Reaktionssequenz geht es um die Synthese von racemischem *Ipsenol*. Bei *Ipsenol* handelt es sich um ein Aggregationspheromon von Käfern der Gattung *Ips* (Rüsselkäfer aus der Unterfamilie der Borkenkäfer).



Der gezeigte Ausschnitt einer längeren Sequenz beginnt mit der Reduktion (LAH) der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe eines α,β -ungesättigten Ketons. Das Molekül enthält ausserdem eine als Diethylacetal geschützte Aldehyd-Funktion, die auf diese Weise nicht von LAH angegriffen wird.





Im nächsten Schritt wird der aus der Reduktion resultierende Alkohol mit Mesylchlorid (Methansulfonsäurechlorid oder Methansulfonylchlorid) in Pyridin behandelt. Dabei wird zunächst wie erwartet der entspr. Methansulfonsäureester gebildet. Unter den hier angewandten Bedingungen (Pyridin als LM) unterliegt dieser *in situ* einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, bei der das aus dem Mesylchlorid stammende Cl^- -Ion den Methansulfonsäureester nukleophil angreift (Mesylat ist eine sehr gute Abgangsgruppe) und in das entspr. organische Chlorid umwandelt.

Aus diesem eliminiert die voluminöse, wenig nukleophile Base KOtBu im nächsten Schritt HCl (E2 -Eliminierung) unter Ausbildung eines konjugierten Diens. Dabei wird nur *ein* Regioisomer gebildet, da das α' -C-Atom keine H-Atome trägt.

Nachdem das Acetal in wässriger Essigsäure unter Freisetzung der Aldehyd-Funktion hydrolysiert wurde, erfolgt schliesslich eine *Grignard*-Addition an dieselbe, wobei der Produkt-Alkohol *Ipsenol* entsteht. Sowohl das Endprodukt als auch ein paar Zwischenprodukte weisen ein stereogenes Zentrum auf. Da keine der eingesetzten Verbindungen (Reaktanten oder Reagenzien) chiral ist, entstehen alle chiralen Verbindungen bei dieser Synthese in racemischer Form.