

Vorlesung Organische Chemie III – Synthetisch wichtige Reaktionen

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Übungszettel Nr. 4

Bitte arbeiten Sie folgende Aufgaben aus dem vorlesungsbegleitenden Buch „Tutorium Reaktivität und Synthese“ unter *zusätzlicher* Beachtung der unten angegebenen Hinweise detailliert aus. Das Buch kann kostenfrei unter folgendem Link heruntergeladen werden: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-53852-4>

Übung 7-20 (Seite 239)

- Spielen Sie mindestens drei Möglichkeiten durch, wie man die gekreuzte Aldolreaktion in dieser Aufgabe steuern könnte, um ausschließlich 3-Hydroxy-2-methylhexanal als Produkt zu erhalten!
- Machen Sie eine Voraussage, welches Diastereomer bevorzugt gebildet wird, wenn Sie die gekreuzte Aldolreaktion über das entsprechende Lithiumenolat durchführen!

Aufgabe 7-7 (Seite 263)

Formulieren Sie auch die in dieser Aufgabe gefragten Retrosynthesen einmal mit Hilfe von Synthons!

Aufgabe 7-10 (Seite 264)

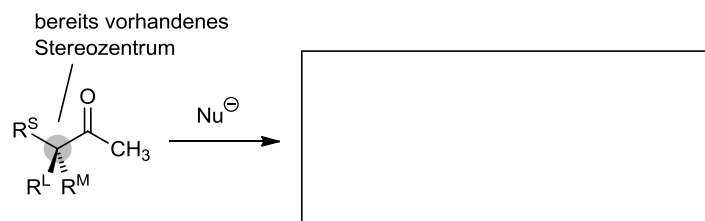
- Formulieren Sie den im Aufgabenteil c) gefragten Mechanismus der Decarboxylierung von α -Ketosäuren detailliert aus!
- Zur Steuerung gekreuzter Aldolreaktionen kann man auch doppelt aktivierte Methylenverbindungen verwenden. Zur Abspaltung der meist ungewünschten zweiten aktivierenden (Ester)gruppe dient dann im Anschluss an die Aldolreaktion eine Esterhydrolyse mit folgender Decarboxylierung der entsprechenden β -Ketosäure. Formulieren Sie den Mechanismus dieser Decarboxylierung im Detail!
- Vergleichen Sie die beiden Mechanismen und zeigen Sie stichwortartig auf, wo im Aufgabenteil a) die Umpolung der Reaktivität geschieht!

Zusätzliche Aufgabe

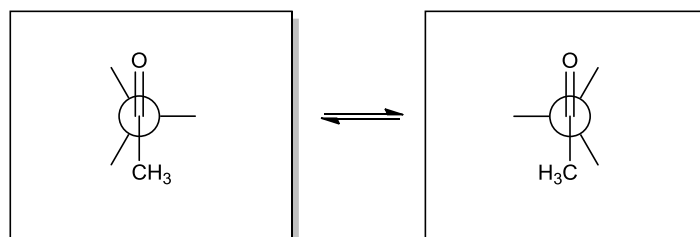
- Nukleophile greifen Carbonylgruppen entlang einer energetisch günstigen Trajektorie an. Geben Sie den bevorzugten $\text{Nu}\cdots\text{C}=\text{O}$ -Winkel an, in dem das Nukleophil die

Carbonylgruppe angreift! Geben Sie die beiden Hauptgründe für diese Trajektorie an!
 Welche Wechselwirkungen zwischen Nukleophil und Carbonylgruppe geben hier den Ausschlag?

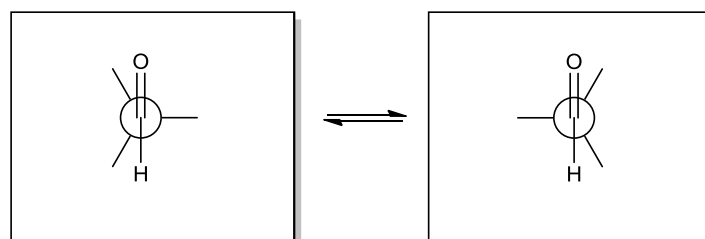
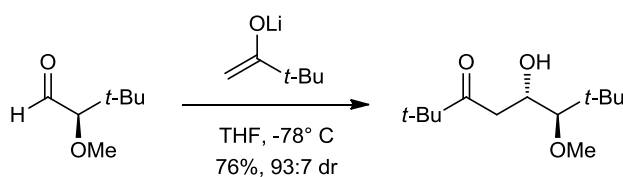
- b) Wenden Sie das Felkin-Anh-Modell auf das folgende allgemeine Beispiel an, indem Sie die beiden günstigsten Konformationen des Edukts in der Newman-Projektion entlang der Bindung von der Carbonylgruppe zum Chiralitätszentrum zeichnen und dann die günstigste Angriffstrajektorie des Nukleophils als Pfeil einzeichnen! Zeichnen Sie das demnach zu erwartende Hauptprodukt der Reaktion!



R^L = großer, R^M = mittlerer, R^S = kleiner Substituent



- c) Im folgenden konkreten Beispiel erhalten Sie mit 86% Diastereomerenüberschuss das gezeigte Hauptprodukt. Ermitteln Sie zunächst, ob dies nach dem Felkin-Anh-Modell das erwartete Produkt ist! Wenden Sie dazu das Felkin-Anh-Modell auf das Beispiel an, indem Sie wieder die beiden Newman-Projektionen zeichnen und die günstigste Trajektorie für den Angriff des Nukleophils eintragen! Liefert das Felkin-Anh-Modell hier die richtige Produktstereochemie



- d) Falls Sie zu dem Schluss gekommen sind, dass die falsche Stereochemie vorhergesagt wird: Geben Sie einen Grund an, warum das Felkin-Anh-Modell in diesem Beispiel

versagt! Zeichnen Sie dafür die Newman-Projektion mit der für das gezeigte Hauptprodukt richtigen Anordnung der drei Substituenten in der α -Position und tragen Sie wieder die günstigste Trajektorie für den Angriff des Nucleophils ein! Begründen Sie anhand einer Orbitalskizze, welcher Effekt für diese vom klassischen Felkin-Anh-Modell abweichende Anordnung der Substituenten verantwortlich ist! Wie bezeichnet man den hier zum Tragen kommenden Effekt?

