

# Vorlesung Physikalisch-Organische und Supramolekulare Chemie

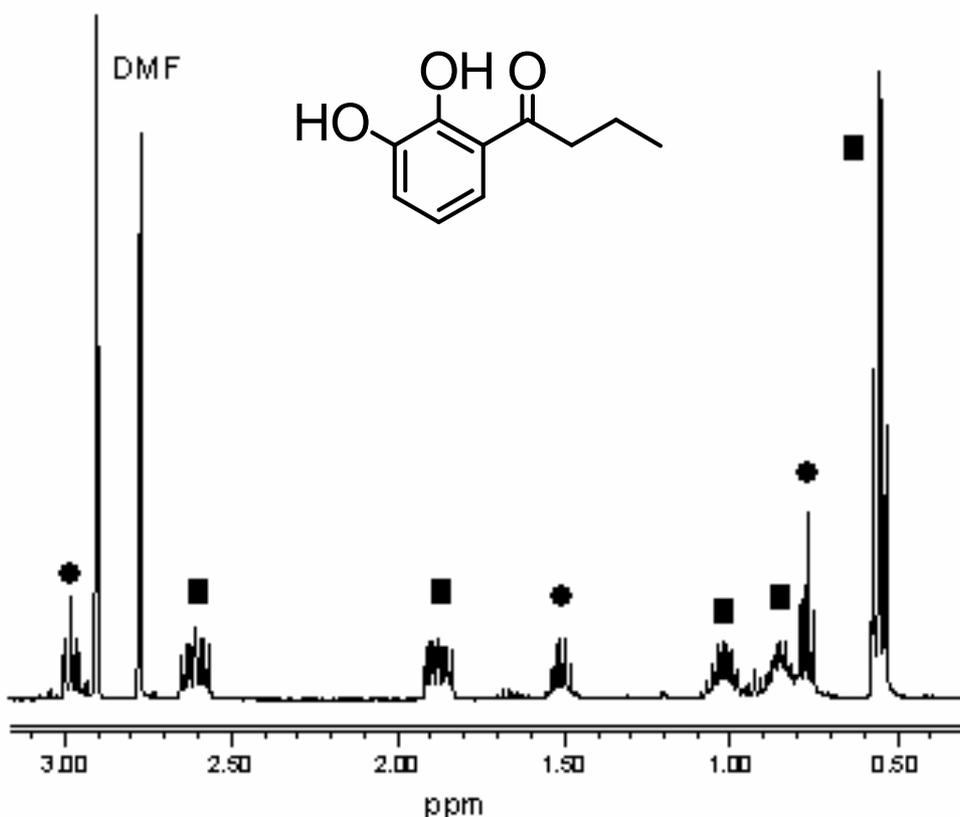
Prof. Dr. Christoph A. Schalley

## Quickie Nr. 24:

Das gezeigte, carbonyl-substituierte Catechol bildet bei Zugabe von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  (acac = Acetylacetonat,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}=\text{C}=\text{OCH}_3$ ) in Methanol zwei Produkte, die im ESI-Massenspektrum bei  $m/z$  1185 und bei  $m/z$  589 zu sehen sind. Beide Ionen sind einfach negativ geladen. Das Isotopenmuster des Signals bei  $m/z$  1185 deutet an, dass zwei Ti- und drei Li-Ionen im Produkt vorhanden sind. Das Muster bei  $m/z$  589 weist auf ein Ti- und ein Li-Ion hin.

a) Bestimmen Sie die Zusammensetzung der beiden Produkte! Überlegen Sie sich eine Struktur für das leichtere der beiden!

b) Überlegen Sie, wie viele Isomere Sie von dem leichteren Produkt erhalten können!



c) Die in der Synthese verwendeten Edukte sind achiral. Wie sieht es mit der Chiralität des leichteren Produkts aus? Welche Art Stereochemie finden Sie vor? Wie viele Stereoisomere erhalten Sie?

d) Machen Sie einen Strukturvorschlag für das schwerere Produkt, wobei Sie einbeziehen, dass ein solches Produkt nur entsteht, wenn Sie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in der Synthese einsetzen. Verwenden Sie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird kein analoges Produkt gebildet. Wie steht es hier mit der Chiralität?

e) Von der Produktmischung aus diesem Selbstorganisationsprozess erhalten Sie das gezeigte NMR-Spektrum. Abgebildet ist nur der Bereich, in dem die Propylgruppen-Signale zu sehen sind. Die mit Sternchen bezeichneten Signale können dem leichteren, die mit Kästchen markierten Signale dem schwereren Produkt zugeordnet werden. Analysieren Sie die Aufspaltungsmuster und leiten Sie daraus Aussagen über die Racemisierungsgeschwindigkeiten ab (qualitativ)! Warum erscheinen die Signale des schwereren Produkts deutlich hochfeldverschoben relativ zu denen des leichteren Produkts? Geben Sie eine Erklärung, die sich aus Ihrem Strukturvorschlag ergibt!

The carbonyl-substituted Catachol shown above forms two products, when reacted with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  (acac = acetyl acetonate,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}=\text{C}=\text{OCH}_3$ ) in methanol. In the ESI mass spectrum, they appear at  $m/z$  1185 and at  $m/z$  589. Both ions are singly negatively charged. The isotope pattern of the signal at  $m/z$  1185 indicates two Ti and three Li ions to be present in the product. The pattern at  $m/z$  589 points to the presence of one Ti and one Li ion.

a) Determine the composition of the two products! Try to find a structure for the lighter one!

b) How many isomers can you get for the lighter one?

c) The reactants used in the synthesis are achiral. How about the stereochemistry of the lighter product? What type of stereochemistry do you find? How many stereoisomers do you get?

d) Develop a structure for the heavier product! Take into consideration that this product only forms, when  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is used in the synthesis. If you use  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or  $\text{K}_2\text{CO}_3$  no such product is formed. How about the chirality of the heavier product?

e) The product mixture resulting from this self-assembly process results in the NMR spectrum shown above. Shown is only the range in which the propyl group signals appear. The signals marked with asterisks correspond to the lighter product, those marked with boxes to the heavier one. Analyze the signal splitting pattern and determine qualitatively how fast the racemization processes are for both products! Why do the signals of the heavier product appear shifted to higher field? Correlate your explanation with the structure you proposed!