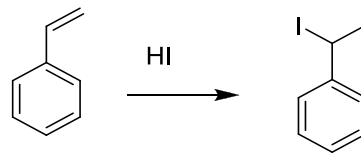
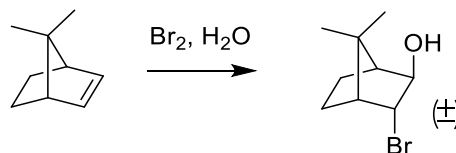


Lösung zur Übung Nr. 10

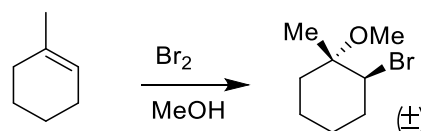
10.1. Regioselektivität von elektrophilen Additionen



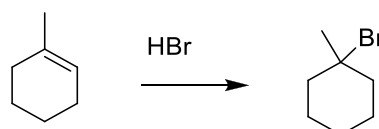
Bei der Addition von Iodwasserstoff an Styrol wird zuerst das stabilere Kation in benzyli-cher Stellung erzeugt, welches dann vom Iodid nucleophil angegriffen wird.



Bei der elektrophilen Addition an das bicyclische Dimethylnorbornen ist die Oberseite durch die zwei Methylgruppen blockiert, weshalb das Bromonium auf der unteren Ringseite gebildet wird. Das im Überschuss vorhandene Wasser öffnet anschliessend den Dreiring von der Oberseite.



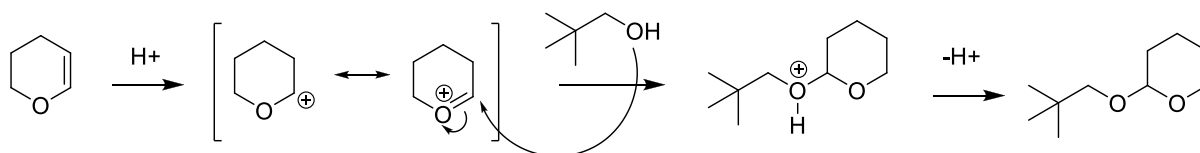
Auch hier wird durch die Zugabe von Brom eine Bromonium-Ion-Zwischenstufe gebildet. Da es sich aber um eine tertiäre Kohlenstoffgruppe auf der einen Seite handelt, wird die entsprechende carbokationische Zwischenstufe gut stabilisiert. Das heisst, die positive Ladung ist eher auf dem tertiären Kohlenstoff lokalisiert und das Nucleophil wird deshalb auch dort (von unten) angreifen.



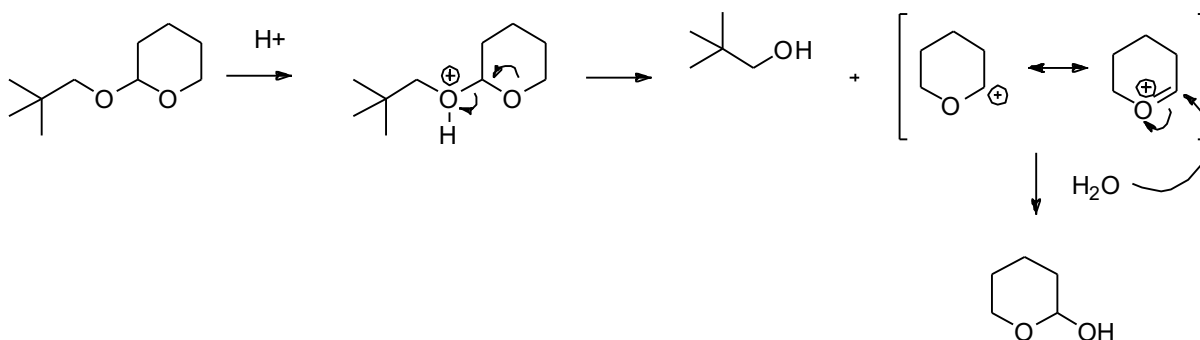
Bei der Addition von Bromwasserstoff an Methylcyclohexen reagiert das Proton als Elektrophil, wodurch zuerst ein Carbokation gebildet wird. Selektiv entsteht dabei das stabilere, tertiäre Carbokation, welches dann vom Bromid-Anion nucleophil angegriffen wird.

10.2. Die THP-Schutzgruppe

Die Tetrahydropyran-Gruppe wird unter sauren, wasserfreien Bedingungen unter Verwendung von Dihydropyran (DHP) eingeführt. Durch Protonierung des Dihydropyrans wird zuerst das resonanzstabilisierte Oxoniumkation gebildet, welches anschliessend nucleophil vom Alkohol angegriffen wird. Die darauffolgende Deprotonierung liefert den THP-geschützten Alkohol.



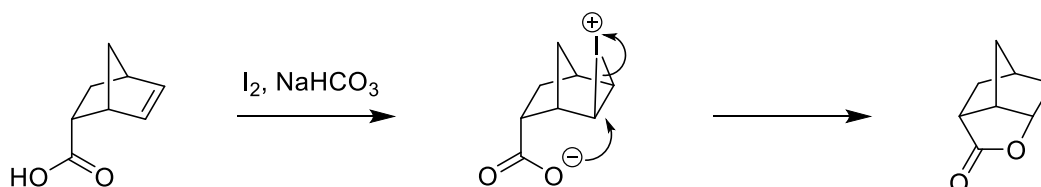
Die Schutzgruppe kann unter sauren, wässrigen Bedingungen wieder entfernt werden. Durch Protonierung wird der Alkohol zurückgewonnen, wobei das dabei entstehende Oxoniumion durch das im Überschuss vorhandene Wasser hydrolysiert wird.



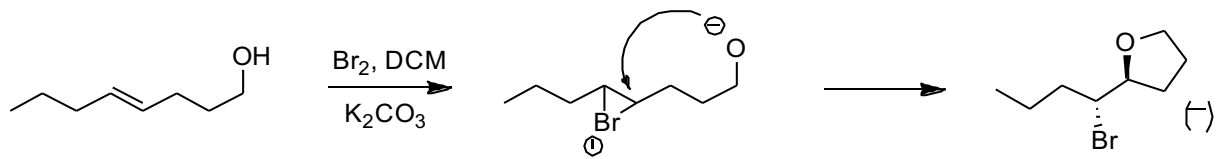
Da die elektrophile Addition eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann diese, wie in diesem Beispiel gezeigt, dazu genutzt werden einen Alkohol temporär zu blockieren.

Lit.: *Org. Synth.* **1981**, 60, 81

10.3. Substratbeteiligung

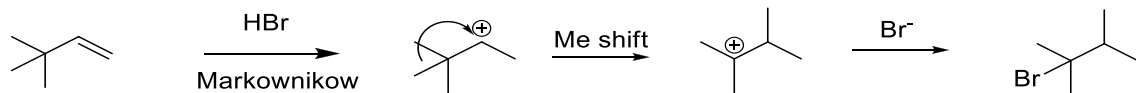


Der Norbornen-Bicyclus wird von der sterisch weniger gehinderten, konvexen Seite angegriffen, wodurch das gezeigte Iodonium-Ion in *exo*-Stellung entsteht. Der Angriff kann ebenso von der konkaven Seite erfolgen, da es sich bei der Addition jedoch um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann die Doppelbindung wieder zurückgebildet werden. Da ausschliesslich der *exo*-Iodonium Dreiring durch die Carbonsäure intramolekular geöffnet werden kann, bildet sich selektiv der gezeigte Tricyclus als einziges Stereoisomer.

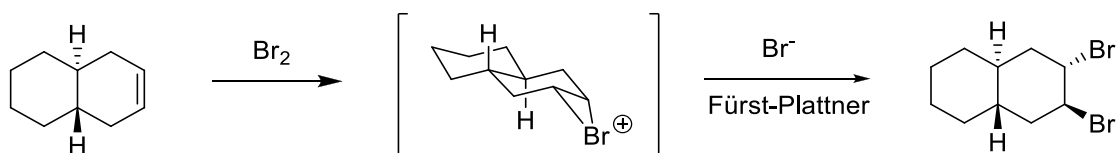


Bei der elektrophilen Addition an das Octenol wird zuerst das Bromonium-Ion gebildet, welches dann intramolekular von dem Alkohol geöffnet wird. Hierbei entsteht selektiv der Fünfring. Obwohl der Fünfring im Vergleich zum Sechsring aufgrund der grösseren Ringspannung eine grössere Enthalpie aufweist, ist der Fünfring durch die Entropie begünstigt (im Molekül herrscht ein geringeres Mass an Ordnung) und wird daher schneller gebildet. Da ein Rückseitenangriff stattfindet, stehen die beiden Substituenten *trans* zueinander.

10.4. Reaktionsmechanismen



Gemäss der Regel nach *Markownikow* wird bei der elektrophilen Addition an das terminale Olefin das stabilere, sekundäre Carbokation gebildet. Da das Kation einen benachbarten *tert*-Butylsubstituenten besitzt, ermöglicht einen Methyl-Shift (*Wagner-Meerwein-Umlagerung*) die Bildung eines noch besser stabilisierten, tertiären Carbokations. Dieses wird dann nucleophil vom Bromid angegriffen.



Via:

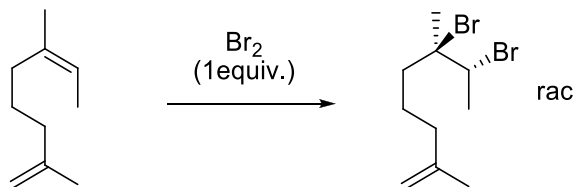
oder:



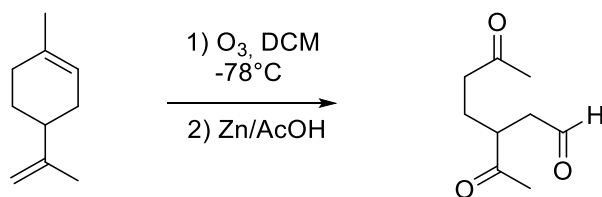
Bei der elektrophilen Addition von Brom wird zuerst das Bromonium-Ion gebildet. Dieses wird entsprechend der *Fürst-Plattner* Regel *trans*-diaxial geöffnet, was dazu führt, dass einzig das gezeigte Stereoisomer gebildet wird.

10.5. Elektrophile Additionen

Die elektrophile Addition von Brom erfolgt selektiv an der elektronenreicheren, also der höher substituierten, Doppelbindung.

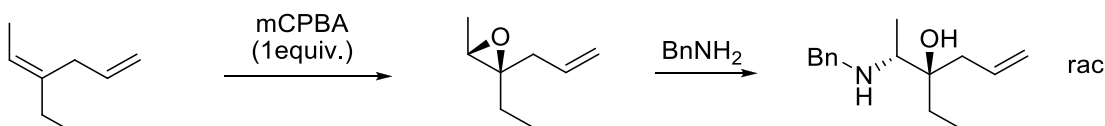


Bei der Ozonolyse werden alle vorhandenen Doppelbindungen des gezeigten Startmaterials gespalten. Aufgrund der reduktiven Aufarbeitungsbedingungen wird neben den zwei Keto-Gruppen ein Aldehyd gebildet.

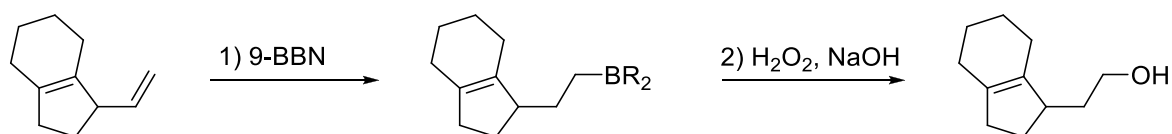


Mechanismus siehe Script S. 144

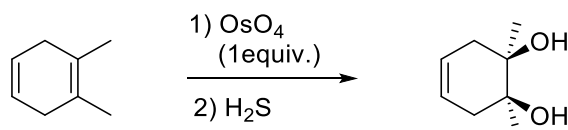
Die Epoxidierung erfolgt selektiv an der elektronenreicheren, also der höher substituierten, Doppelbindung. Die Reaktion verläuft über den Bartlett-Butterfly-Mechanismus. Das Epoxid wird unter basischen Bedingungen selektiv an der niedriger substituierten Seite geöffnet.



Die Hydroborierung erfolgt ausschliesslich an der einfach substituierten Doppelbindung. Die vierfach-substituierte Doppelbindung ist zu sehr sterisch gehindert um mit dem 9-BBN zu reagieren. Bei der Addition wird selektiv das primäre Alkylboran gebildet, da dieses aus sterischen wie aus elektronischen Gründen bevorzugt ist (bei der Addition fungiert das Bor als Elektrophil und der Wasserstoff als Nucleophil). Die oxidative Aufarbeitung liefert damit selektiv den primären Alkohol (anti-Markownikow).



Die Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid erfolgt selektiv an der elektronenreicheren, also der höher substituierten, Doppelbindung. Da die Reaktion über den Osmatester verläuft wird nach reduktiver Aufarbeitung selektiv das *cis*-Diol erhalten.



10.6. Ozonolyse

Das gesuchte Startmaterial ist Norbornen. Dieses bildet bei Umsetzung mit Ozon in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zuerst das Primärozonid, welches in das gezeigte Carbonyloxid zerfällt. Dieses reagiert wiederum in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, wodurch das Sekundärozonid erhalten wird. Die reduktive Aufarbeitung mit Zink und Salzsäure liefert anschliessend den gezeigten Dialdehyd.

