

Leseauftrag:

 Organikum (24. Auflage): Kapitel D4.4 und D5  
 Brückner (3. Auflage): Kapitel 5 und 15

Leseempfehlung:

 Carey, Sundberg (4. engl. Auflage): Band A, Kapitel 9 und 10  
 P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 29, 15 und 16  
 Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 34

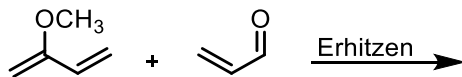
## 5. Pericyclische Reaktionen I – Cycloadditionen, En-Reaktion

### 5.1. Diels-Alder

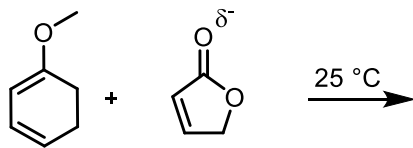
### Reaktionen

Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichungen. Achten Sie auf die relative Konfiguration von entstehenden stereogenen Zentren und die Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion.

5.1.1. Wie kann man die Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion erklären?

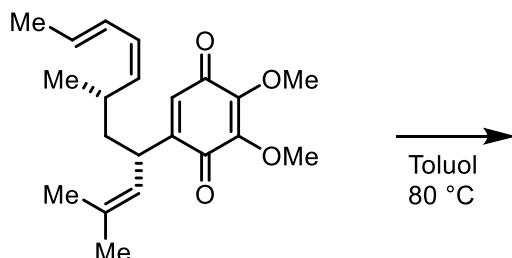


5.1.2. Wie kann man die Diastereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion erklären?


 C.-S. Chu, T.-H. Lee, P. D. Rao, L.-D. Song, C.-C. Liao *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4111.

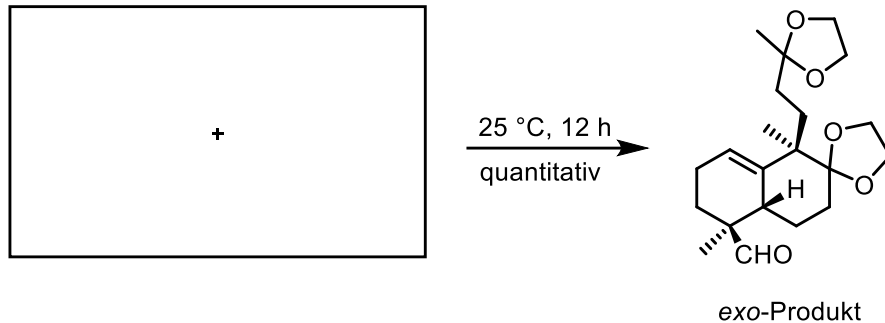
 5.1.3. Vervollständigen Sie die folgende Reaktionsgleichung zu einer **endo**-selektiven intramolekularen Diels-Alder-Reaktion.

- Geben sie die beiden möglichen *endo*-Produkte der Reaktion an. Geben Sie an, ob es sich um Diastereomere, Enantiomere, Konstitutionsisomere oder identische Produkte handelt.
- Zum Üben zeichnen Sie auch noch folgende zumindest theoretisch vorstellbaren Produkte:
  - Die zwei entsprechenden *endo*-Produkte bei umgekehrter Regioselektivität.
  - Zwei *endo*-Produkte, die durch Reaktion mit einem nicht bevorzugten Dienophil entstehen.
  -



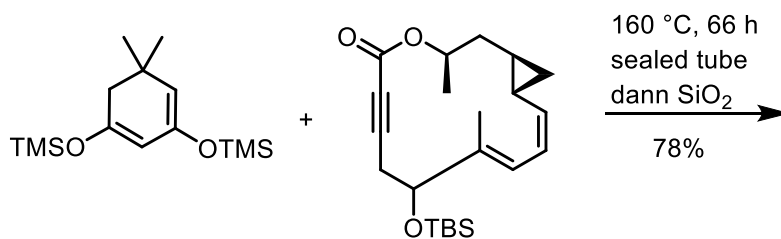
Hinweis: Nummerieren Sie die Verbindung nach einem selbst gewählten System, um die Verknüpfungen besser im Überblick zu behalten.

5.1.4. Betrachten Sie das folgende Produkt einer Diels-Alder-Reaktion. Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung in dem Sie die Strukturformel des Diens und des Dienophils formulieren.

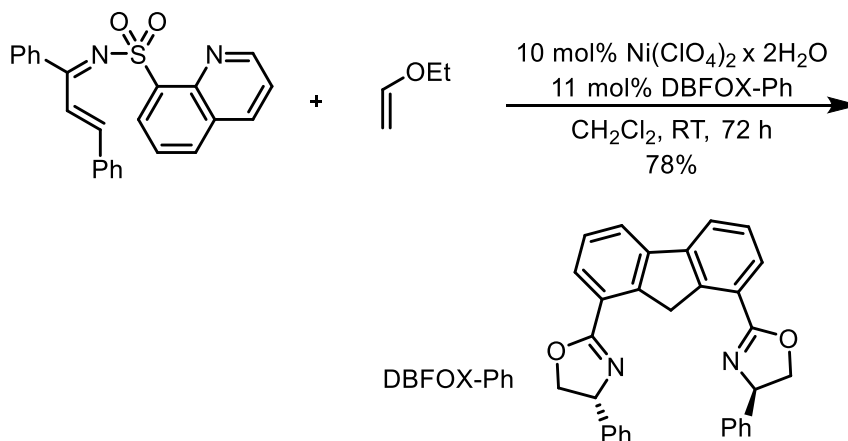


Die beiden Diastereoisomere werden im Verhältnis 2:3 gebildet

5.1.5. Betrachten Sie folgende Reaktionsgleichung. Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Transformation vor. Die Trimethylsilylschutzgruppen werden nach der eigentlichen Reaktion durch den Kontakt mit dem zur Reinigung eingesetzten  $\text{SiO}_2$  abgespalten.

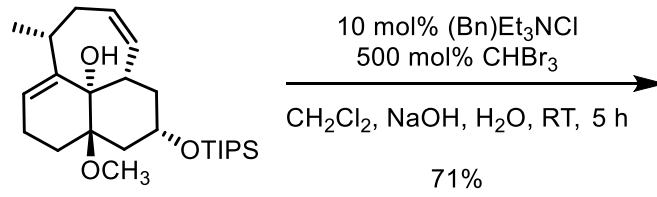


5.1.6. Bei der folgenden Reaktion handelt es sich um eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion, die mit inversem Elektronenbedarf abläuft. Beachten Sie die Regioselektivität dieser Reaktion und geben Sie das Produkt in der richtigen relativen Konfiguration an unter der Vorgabe, dass *endo*-Selektivität (*endo*:*exo* = 97:3) beobachtet wird. Welche zwei Funktionen erfüllt die Ni-Verbindung in Kombination mit dem Bisoxazolin?



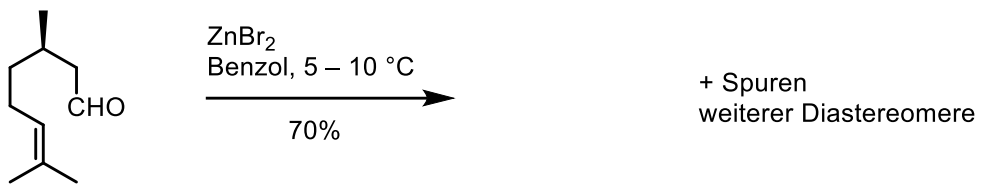
**5.2. [2+1]-Cycloaddition**

5.2.1. Geben Sie das Produkt folgender Reaktion an und erläutern sie den Mechanismus.



**5.3. En-Reaktion**

5.3.1. Geben Sie das Produkt folgender Carbonyl-En-Reaktion an und erläutern sie den Mechanismus.



-Ende-