

Leseauftrag:

Organikum (24.Auflage): Kapitel D7.4  
Brückner (3.Auflage): Kapitel 12, 13

Leseempfehlungen:

Carey, Sundberg (4. engl. Auflage), Band A, Kapitel 7  
P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 18, 19  
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 20, 22, 25

Entschlüsseln Sie die Bedeutung der folgenden Abkürzungen:

LiHMDS

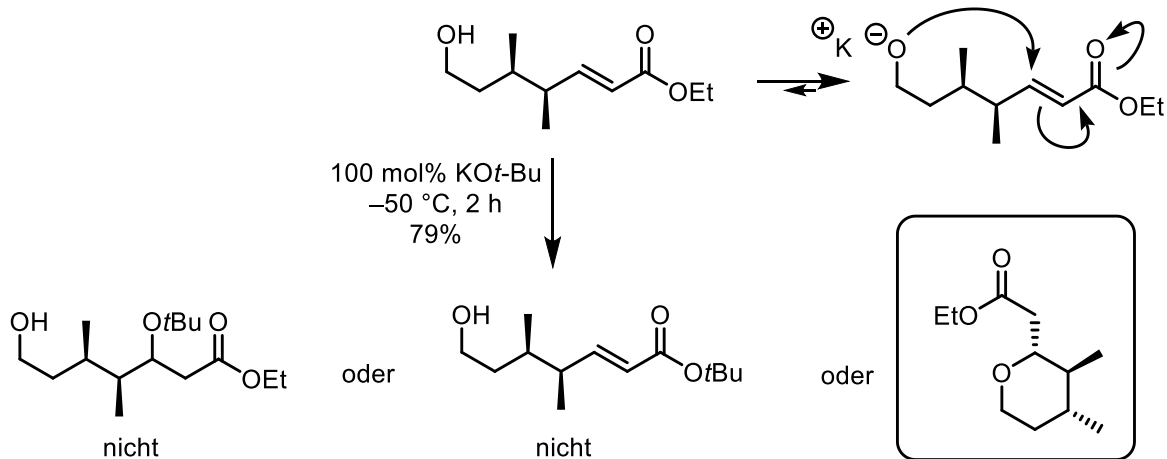
HMPA

MOM

Ts

## 9. Addition von Nucleophilen an $\alpha,\beta$ -ungesättigte (vinyloge) Carbonylverbindungen

### 9.1. Betrachten Sie folgende Reaktionsgleichung. Welches der abgebildeten Produkte wird gebildet? Begründen Sie Ihre Antwort, ohne auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion einzugehen!

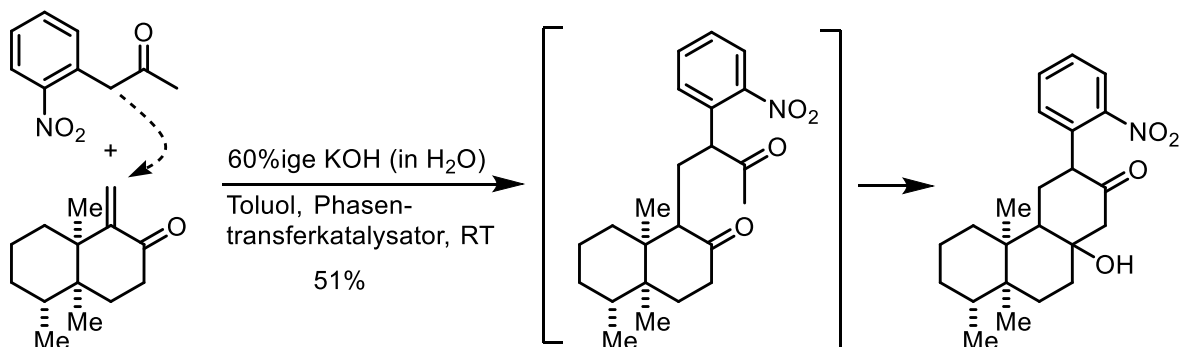


KOtBu sterisch anspruchsvoll, eine nicht nucleophile Base

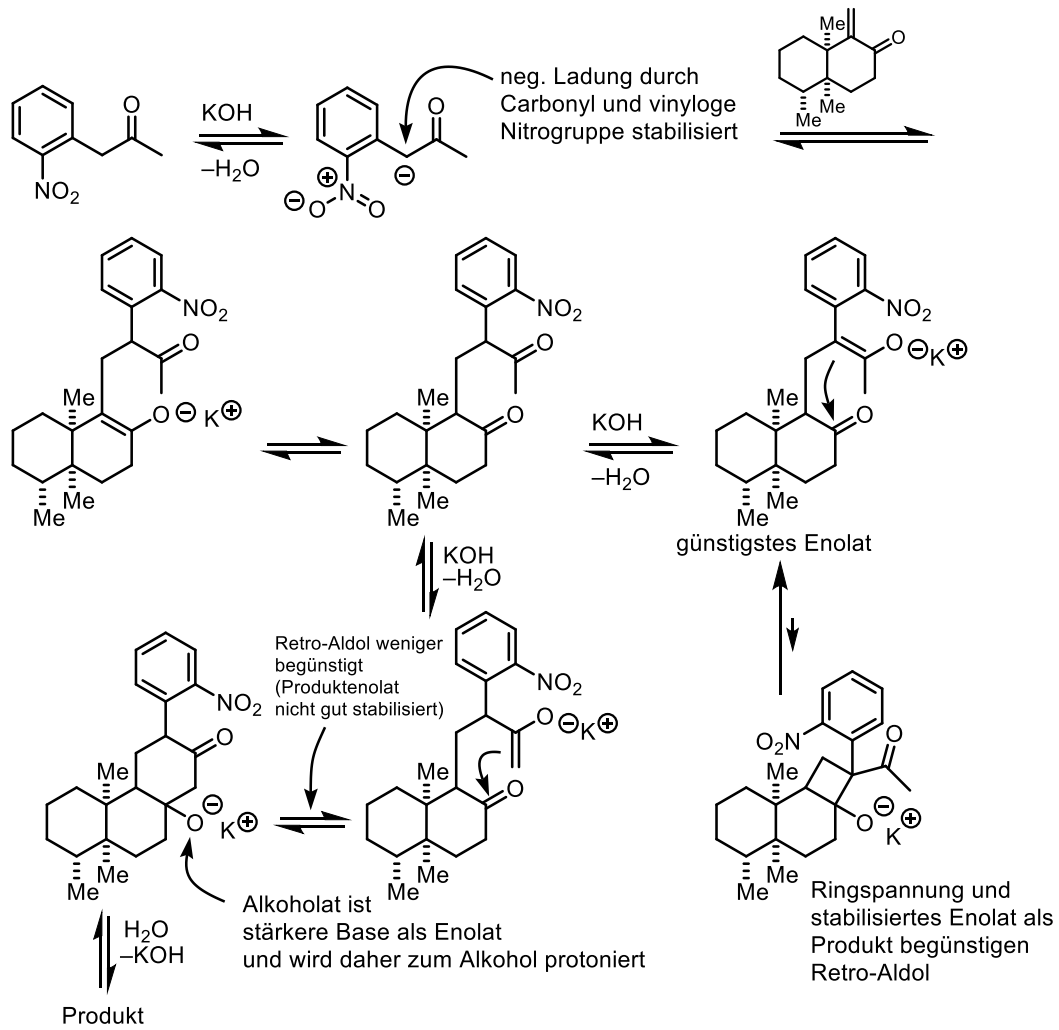
C.Schneider *Synlett* **1997**, 815.

### 9.2. Kohlenstoff- Nucleophile (Michael- Addition)

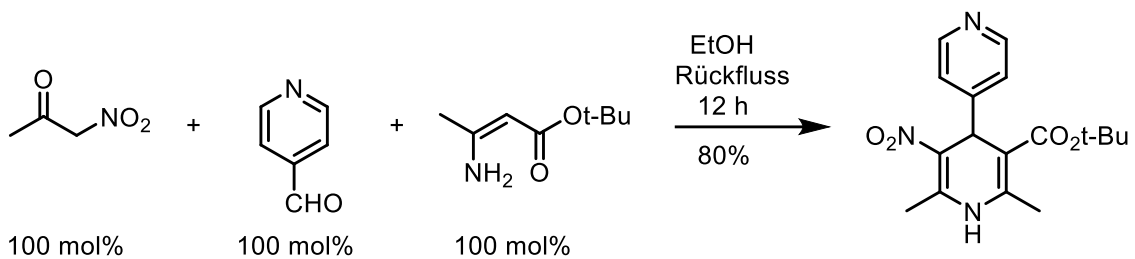
Geben Sie Zwischenprodukt und Produkt der folgenden, unter milden Bedingungen ablaufenden Umsetzung an. Der stereochemische Verlauf der Reaktion muss nicht beachtet werden.



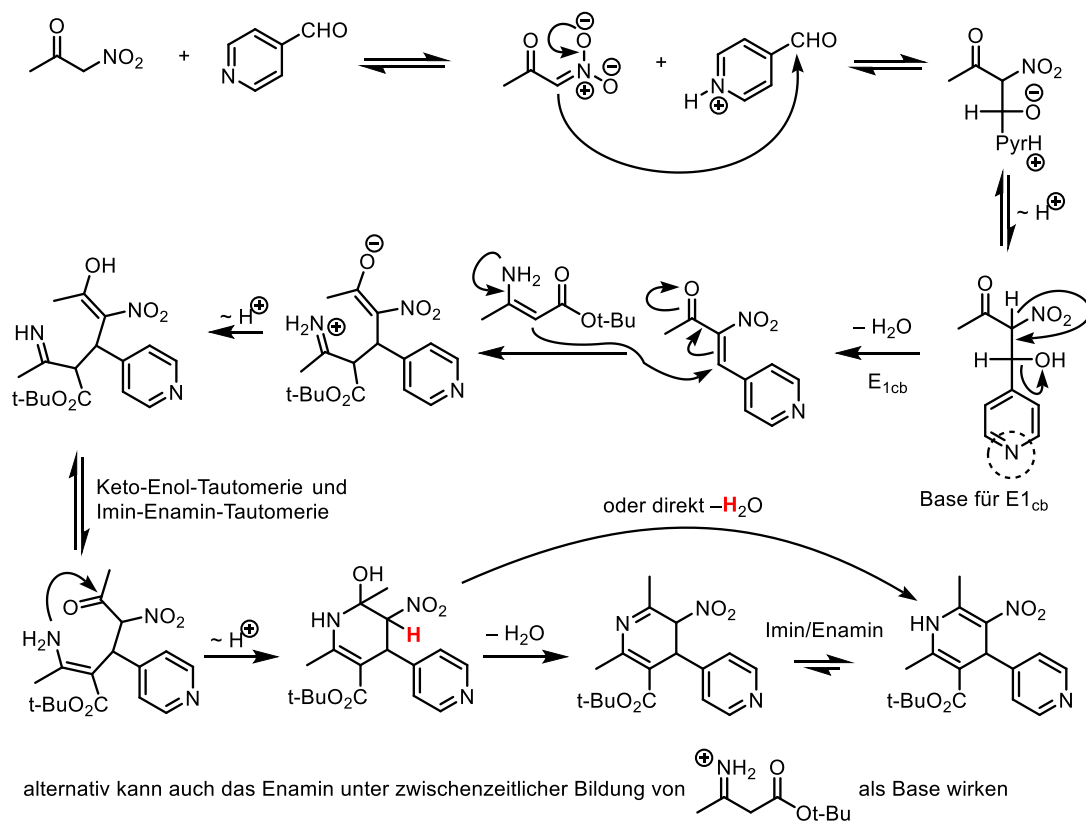
B. Bradshaw, G. Etxebarria-Jardí, J. Bonjoch *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 772.



**9.3. Schlagen Sie einen vernünftigen Mechanismus für folgende Mehrkomponentenreaktion (Hantzsch-Synthese) vor**

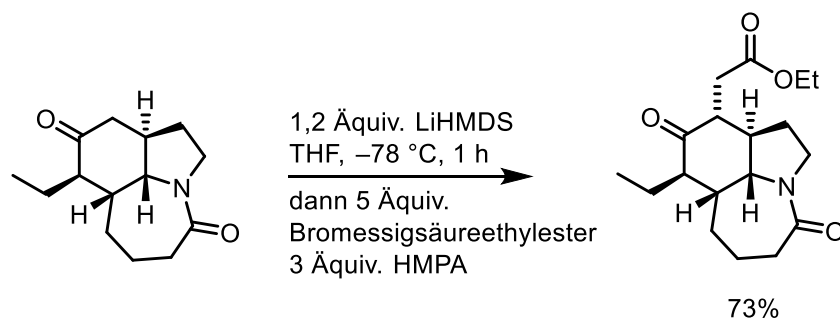


M. Ramesh, W. C. Matowe, M. R. Akula, D. Vo, L. Dagnino, M. C. Li-Kwong-Ken, M. W. Wolowyk, E. E. Knaus *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 509.



#### 9.4. $\alpha$ -Alkylierung von Enolaten

9.4.1. Ohne Berücksichtigung der Stereochemie!

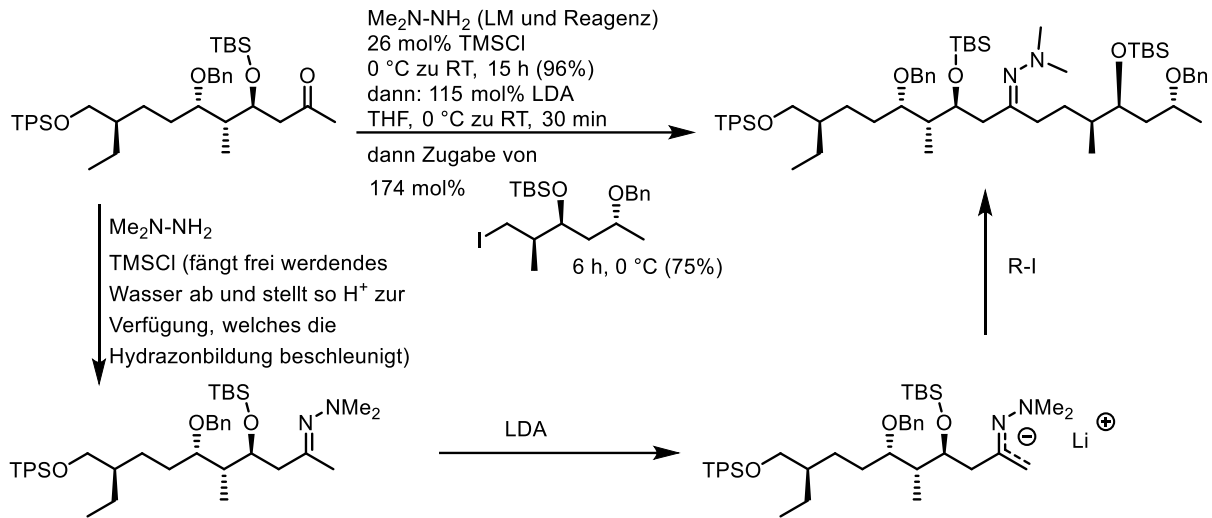


K. J. Frankowski, J. E. Golden, Y. Zeng, Y. Lei, J. Aubé *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6018.

Deprotonierung zum kinetischen Enolat (tiefe Temp.; irreversibel)

HMPA als stark polares, aprotisches und Lewis-basisches Lösungsmittel (Komplexierung von  $\text{Li}^+$ ) erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung

9.4.2.

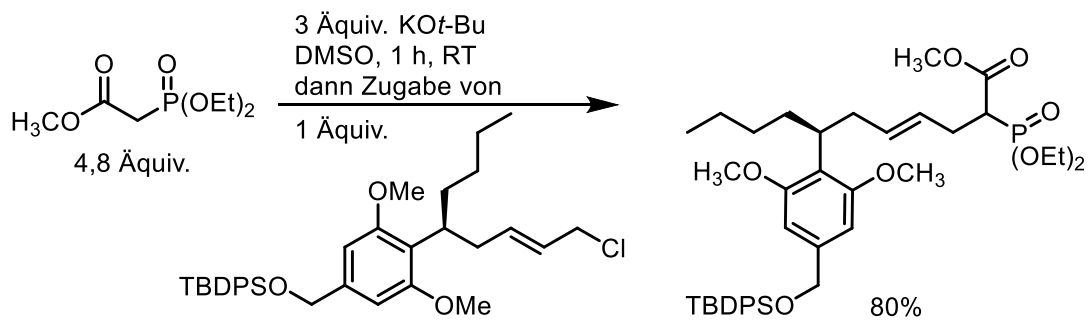


Anwendungen: J. S. Panek, N. F. Jain *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2747.

Methode: E. J. Corey, D. Enders *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3.

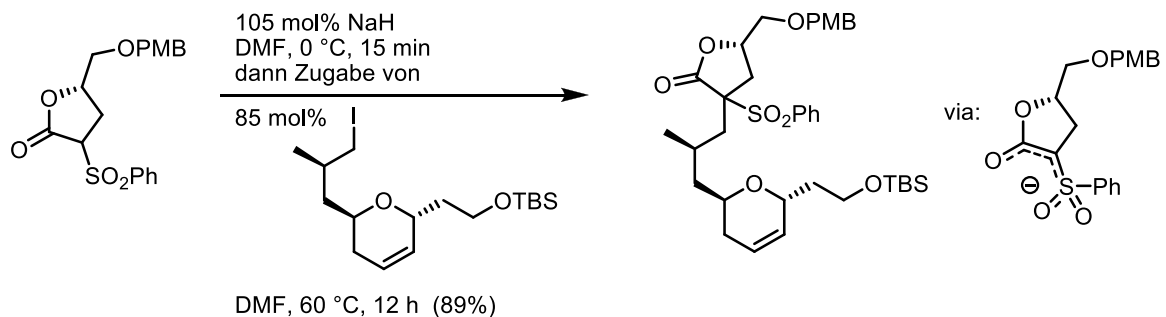
Das Hydrazone ist im Vergleich zum Keton die schwächere Base (geringerer Elektronenzug des Stickstoffes). Dadurch ist die Selektivität für das kinetische Enolat größer.

9.4.3.



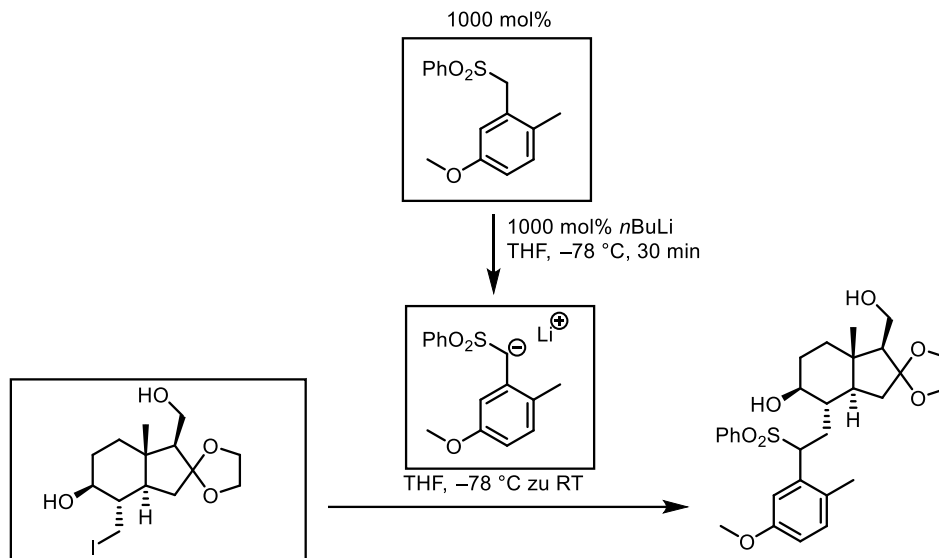
T. R. Hoye, P. E. Humpal, B. Moon *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4982.

9.4.4.



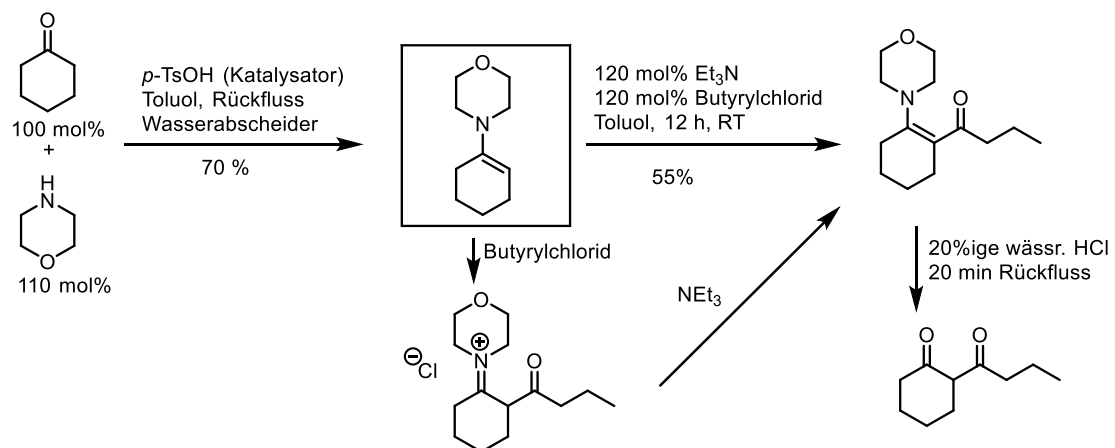
A. K. Ghosh, Y. Wang, J. T. Kim *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8973.

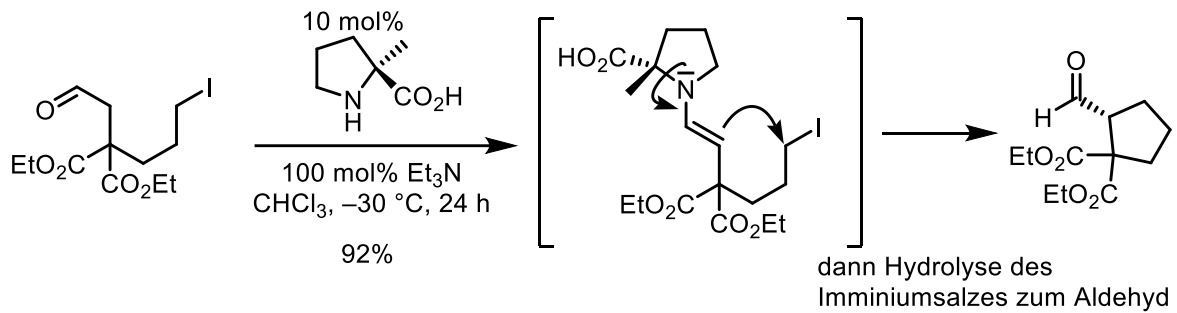
9.4.5.



D.F. Taber, Q. Jiang, B. Chen, W. Zhang, C. L. Campell *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4821.

9.4.6.





Methode: N. Vignola, B. List *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 450.

Übersichtsartikel: B. List *Tetrahedron* **2002**, 58, 5573.

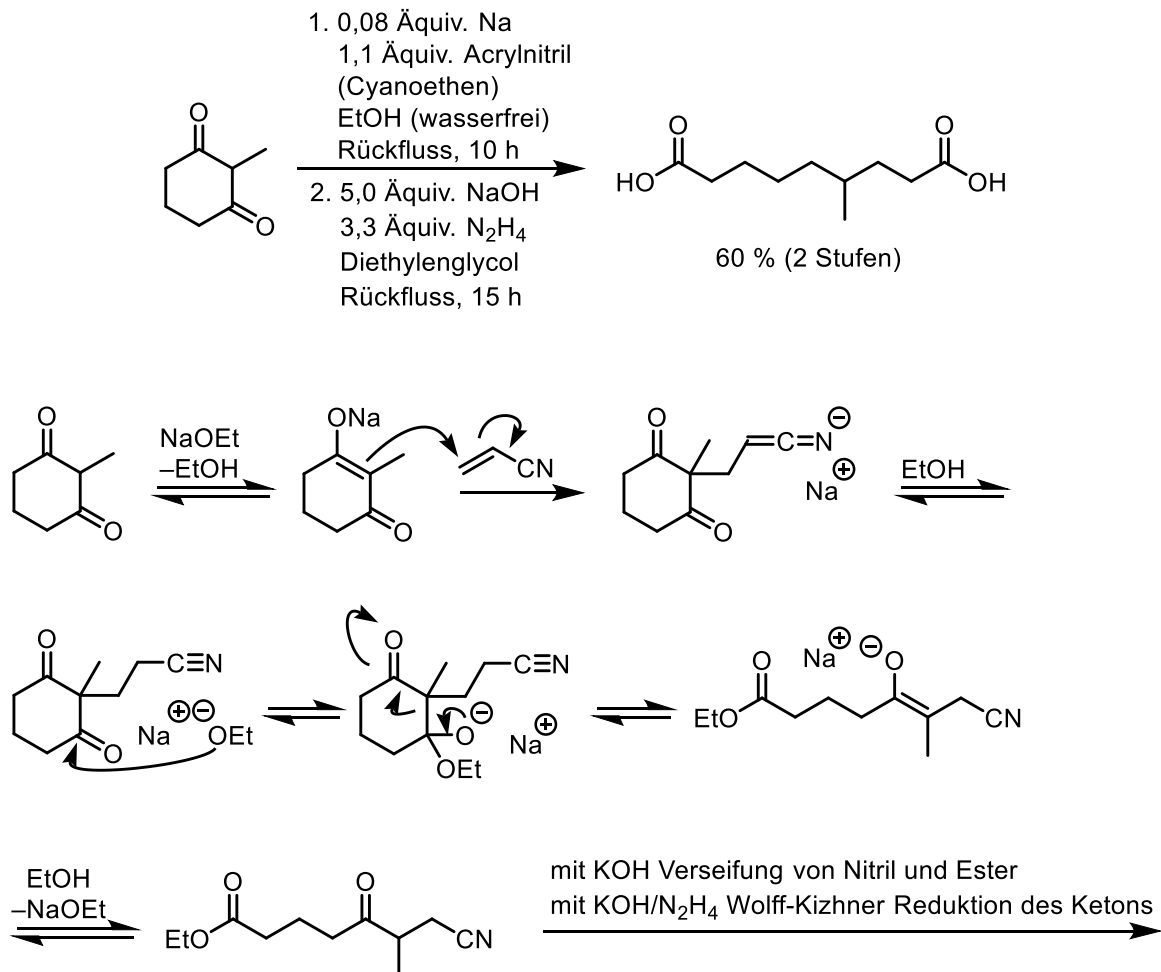
Ursprung der Methode: Z. G. Hajos, D. R. Parrish *J. Org. Chem.* **1974**, 12, 1615.

U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 496.

S. I. Yamada, G. Otani *Tetrahedron Lett.* **1996**, 10, 4237.

### 9.5. Reaktionssequenz

Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von 4-Methylazelaensäure aus 2-Methylcyclohexan-1,3-dion. In beiden Schritten der Reaktionssequenz laufen mehrere Reaktionen ab.



H. Stetter, M. Coenen, *Chem. Ber.* 1954, 87, 990.



-Ende-