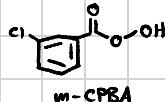
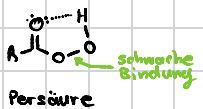
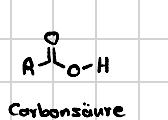


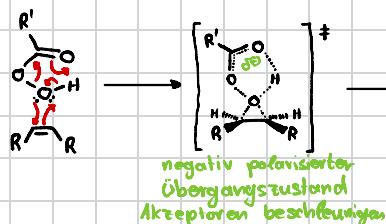
# ÜS 10 - AE

## Epoxidierung

Dreiringe mit einem enthaltenen Sauerstoff sind Epoxide, die mit Olefinen und organischen Persäuren dargestellt werden können. Diese Persäuren sind schwächer als ihre entsprechenden Carbonsäuren und gelten in der Synthese als  $\text{OH}^+$ -Lieferanten.



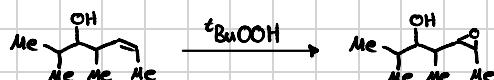
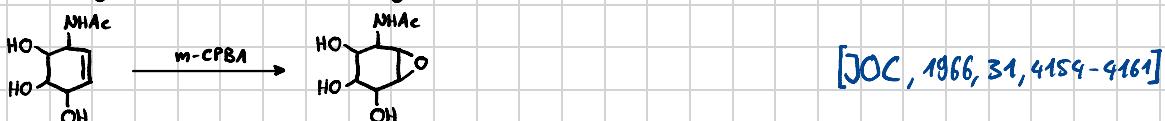
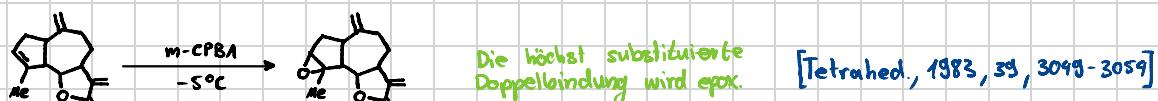
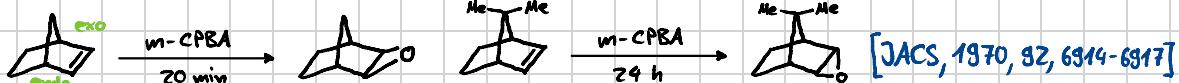
Für die Epoxidierung wird meist m-CPBA verwendet (leichte EWA damit es nicht zu reaktiv ist)



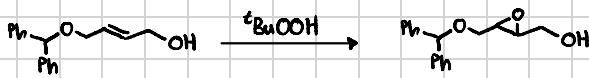
Bei mehreren Doppelbindungen im Molekül wird die höher substituierte Doppelbindung (am nukleophilsten) zuerst epoxidiert.



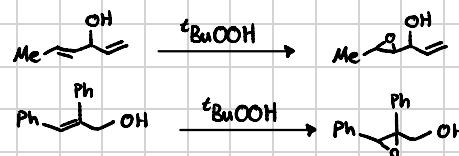
Generell wird an der sterisch weniger gehinderten Seite epoxidiert.



[JACS, 1981, 103, 7690-7692]

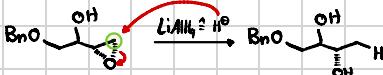
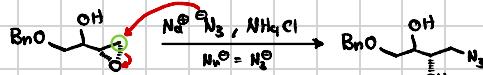


[JACS, 1982, 104, 6468-6470]

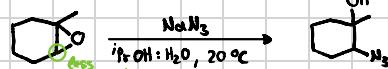


[ACIE, 2005, 44, 4889-4891]

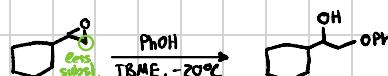
Epoxide können mit einer  $S_N2$ -Reaktion nukleophil geöffnet werden, wobei hier die Regioselektivität nicht trivial ist. Da es sich um eine  $S_N2$ -Reaktion handelt, dessen Übergangszustand negativ geladen ist, findet die Epoxidöffnung zumeist am weniger substituierten Kohlenstoff (weniger  $\sigma$ -Donoren) statt.



[Aldrichim Acta, 1983, 16, 67-75]



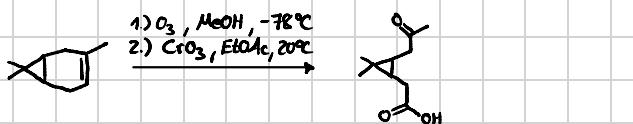
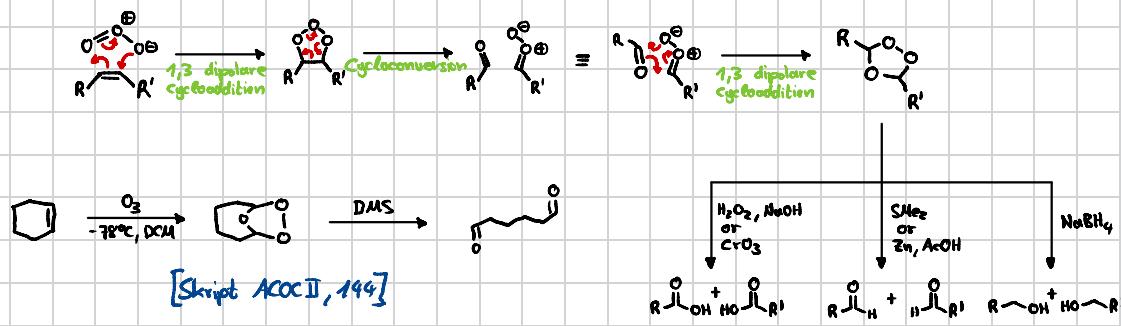
[Chem. Europ. J., 2022, 28(72)]



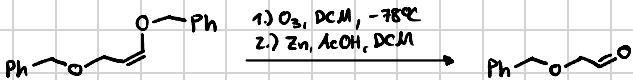
[JACS, 1989, 121, 6086]

## Ozonolyse

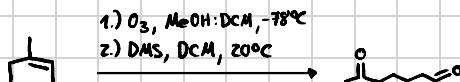
Die Ozonolyse ist eine sehr gute Möglichkeit zur Spaltung von Olefinen durch Ozon. Der Mechanismus der Reaktion folgt dem einer pericyclic reaction, genauer einer ( $2+3$ )-Dipolar Cycloaddition (Stoff von OC II, OC III, OC IV) mit anschliessender Aufarbeitung.



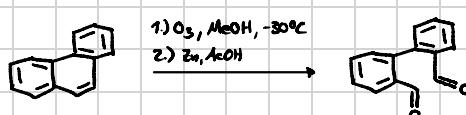
[OC, 2000, 65(2), 387-404]



[OC, 1993, 64(3), 884-901]



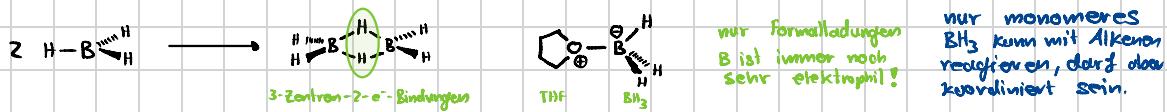
[Europ. OC, 2013, 36, 8265-8278]



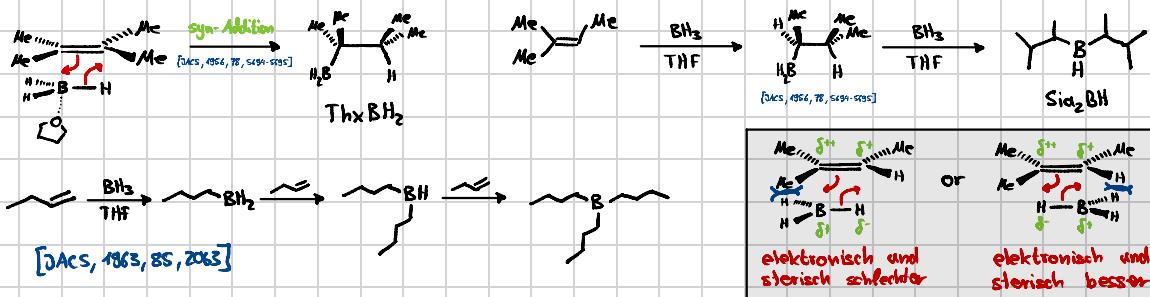
[Synth. Comm., 2000, 30, 511-522]

## Hydroborierung

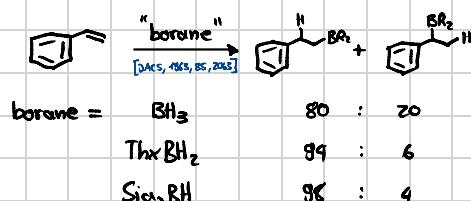
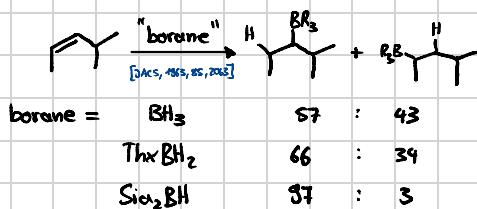
Wenn man bei  $A_E$ -Reaktionen gezielt das Anti-Markownikow-Produkt erhalten möchte, kann man Borane verwenden.  $\text{BH}_3$  liegt frei als Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) vor, in etherischen Lösungsmitteln wie THF oder  $\text{F}_2\text{O}$  liegt es koordiniert vor und ist auf Grund seines Elektronensextetts sehr elektrophil.



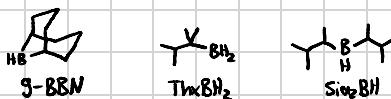
Mechanistisch erfolgt die Hydroborierung konzertiert, also Addition von  $\text{H}^\ominus$  und  $\text{BH}_2^\oplus$  erfolgt in einem Reaktionsschritt, sodass kein Intermediat nachweisbar ist. Je nach sterisch Anspruch der Alkene kann das  $\text{RBH}_2$  auch zu  $\text{R}_2\text{BH}$  oder  $\text{A}_3\text{B}$  weiterreagieren, weshalb  $\rightleftharpoons$  nur zu  $\text{ThxBH}_2$ ,  $\rightleftharpoons$  schon zu  $\text{Siac}_2\text{BH}$  und  $\rightleftharpoons$  sogar zu  $\text{Bu}_3\text{B}$  reagieren.



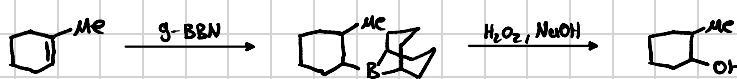
Trotzdem erfolgt der B-C-Bindungsaufbau etwas schneller, als der C-H Bindungsaufbau, weshalb die Hydroborierung selbst der Regel von Markownikow folgt. Man kann die Regioselektivität deutlich verbessern, indem man sterisch anspruchsvolle Borane verwendet, da sowohl Sterik wie auch Elektronik eine Rolle spielen.



Typische sterisch gehinderte Borane sind die Folgenden:

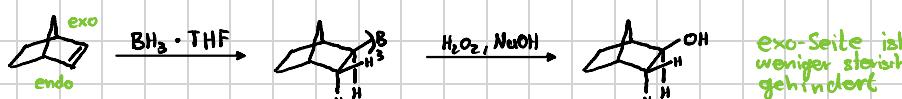


Die Additionsprodukte lässt man häufig weiterreaktieren, sodass das Boran selbst meist nur Zwischenprodukt ist, vergleichbar mit dem Dizoniumion bei  $S_EAr$ . In ACC II behandeln wir nur die Umsetzung zu Alkoholen und Aminen, aber es sind zudem Transformationen zu Aldehyden, Ketonen, Alkinen und Estern möglich und Kreuzkupplungen (Suzuki-Kupplung).



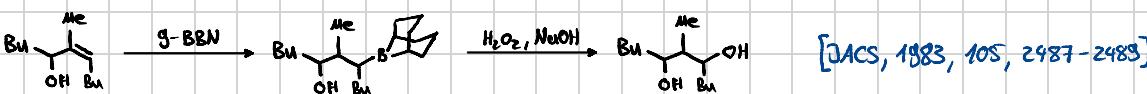
Mit der Aufarbeitung mit  $H_2O_2$  bzw.  $\text{NaOCl}$  wird formal zum Alken das Anti-Markownikow-Produkt gebildet.

[Skript ACC II, 140]

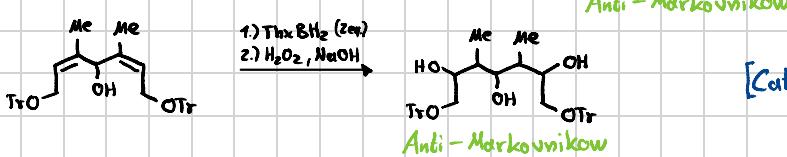


exo-Seite ist weniger sterisch gehindert

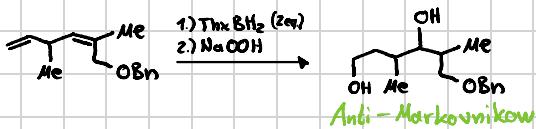
[Skript ACC II, 140]



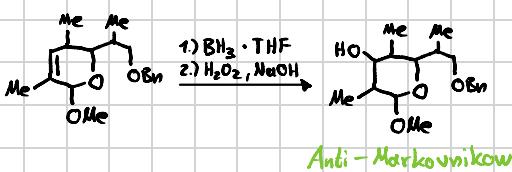
[JACS, 1983, 105, 2987-2988]



[Cat. Asym. Synth., 2000, 2, 1-10]



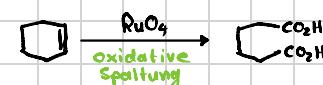
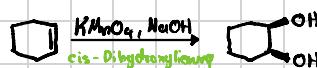
[Tetrahed. Lett., 1988, 29, 2077-2080]



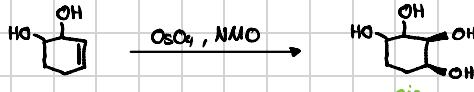
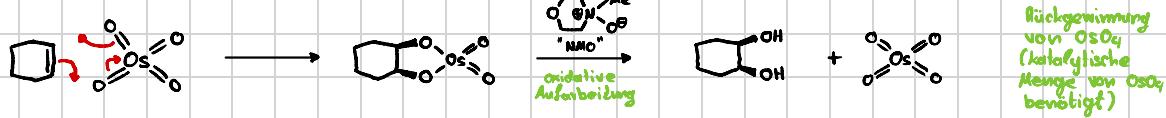
[JACS, 1987, 109, 862-867]

### CIS-Dihydroxylierung

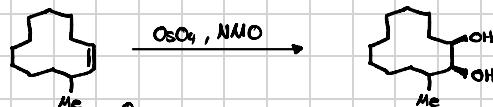
Wenn man eine Doppelbindung epoxidiert und anschließend das Epoxid mit  $H_2O$  öffnet stehen die zwei Hydroxylgruppen trans zueinander. Verwendet man hingegen  $OsO_4$  oder  $KMnO_4$  als Oxidationsmittel stehen danach beide OH-Gruppen cis zueinander, da beide Reagenzien in einem konzentrierten Reaktionsmechanismus reagieren.



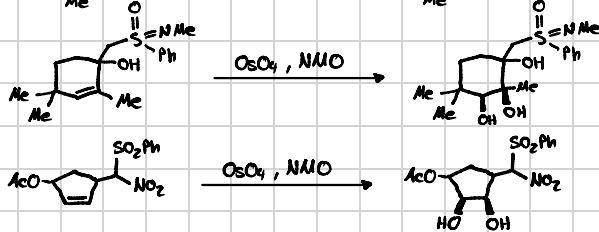
Bei  $\text{OsO}_4$  kann man oxidativ auarbeiten, sodass sich  $\text{OsO}_4$  zurückbildet und deswegen  $\text{OsO}_4$  in katalytischer Menge verwendet werden kann. Das ist gut, weil  $\text{OsO}_4$  teuer und giftig ist.



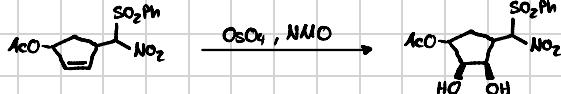
[Tetrahed., 1984, 40, 2247-2255]



[JACS, 1983, 105, S058-S061]



[JACS, 1984, 106, 2459-2461]



[JACS, 1988, 110, 621-622]