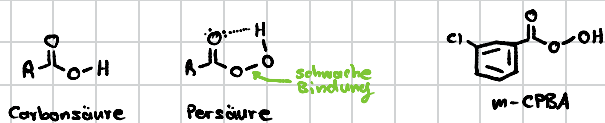


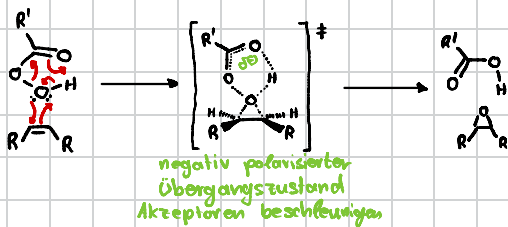
ÜS 10 - AE

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 OH^\oplus -Lieferanten.



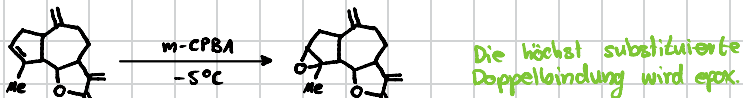
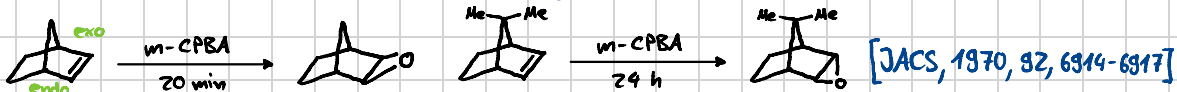
Für die Epoxidierung wird meist mCPBA verwendet (leichte EWG damit es nicht zu reaktiv ist)



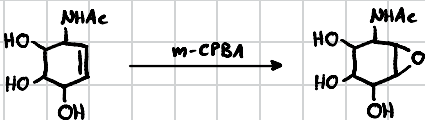
Bei mehreren Doppelbindungen im Molekül wird die höher substituierte Doppelbindung (am nukleophilsten) zuerst oxidiert.



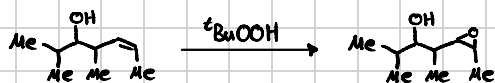
Generell wird an der sterisch weniger gehinderten Seite epoxidiert.



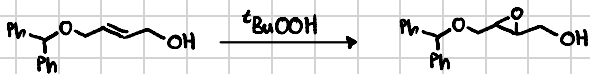
[Tetrahed., 1983, 39, 3049-3059]



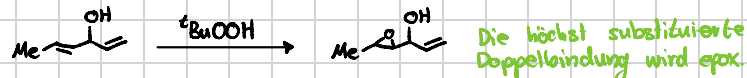
[JOC, 1966, 31, 4154-4161]



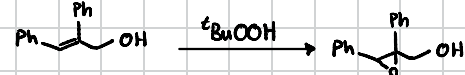
[JACS, 1981, 103, 7690-7692]



[JACS, 1982, 104, 6468-6470]

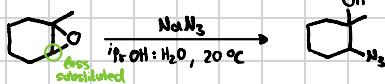
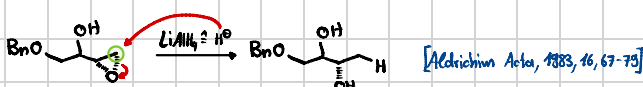
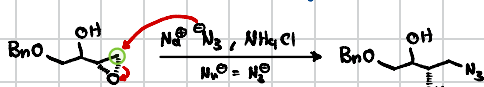


[Pure & App. Chem., 1983, 55, 589-604]

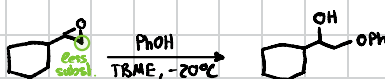


[ACIE, 2008, 44, 4889-4891]

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 σ -Donoren) statt.



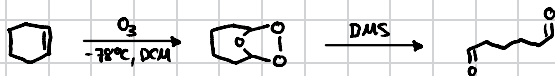
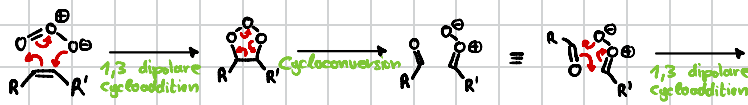
[Chem. Europ. J., 2022, 28(72)]



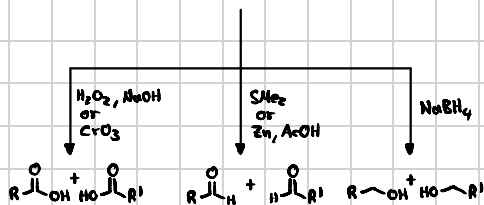
[JACS, 1999, 121, 6086]

Ozonolyse

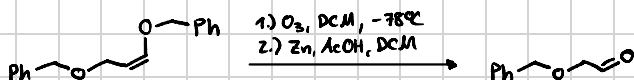
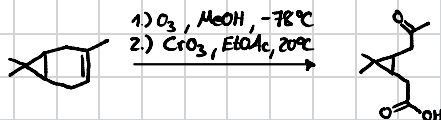
Die Ozonolyse ist eine sehr gute Möglichkeit zur Spaltung von Olefinen durch Ozon. Der Mechanismus der Reaktion folgt dem einer pericyclic reaction, genauer einer (2+3)-Dipolare Cycloaddition (Stoß von OCII, OCIII, OCIV) mit anschließender Aufarbeitung.



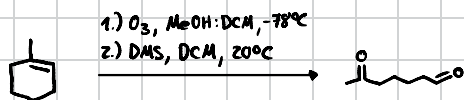
[Skript ACOC II, 194]



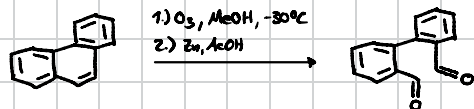
[JOC, 2000, 65(2), 387-404]



[JOC, 1999, 64(13), 884-901]



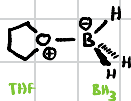
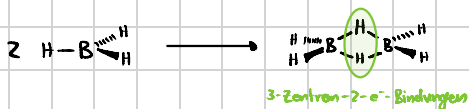
[Europ. JOC, 2013, 36, 8265-8278]



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

Hydroborierung

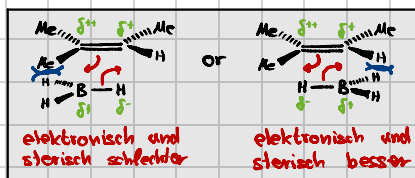
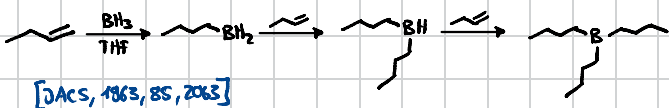
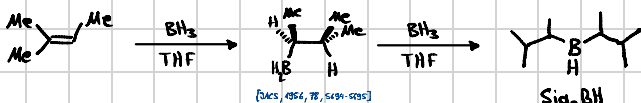
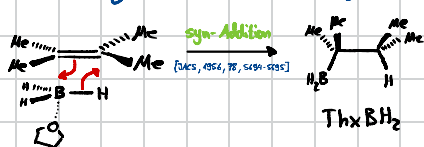
Wenn man bei A_E -Reaktionen geizt das Anti-Markovnikow-Produkt erhalten möchte, kann man Borane verwenden. BH_3 liegt frei als Diboran (B_2H_6) vor, in etherischen Lösungsmitteln wie THF oder E_2O liegt es koordiniert vor und ist auf Grund seines Elektronensexzesses sehr elektrophil.



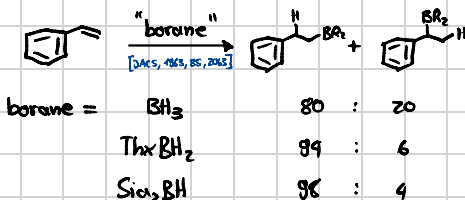
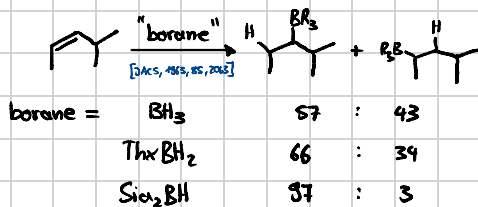
nur Formalladungen
B ist immer noch
sehr elektrophil!

nur monomeres
 BH_3 kann mit Alkenen
reagieren, darf also
koordiniert sein.

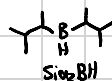
Mechanistisch erfolgt die Hydroborierung konzerziert, also Addition von H^+ und BH_2^+ erfolgt in einem Reaktionsschritt, sodass kein Intermediat nachweisbar ist. Je nach sterisch Anspruch der Alkene kann das RBH_2 auch zu A_2BH oder A_3B weiterreagieren, weswegen \times nur zu $Thx BH_2$, \surd schon zu SiO_2BH und \simeq sogar zu Bu_3B reagieren.



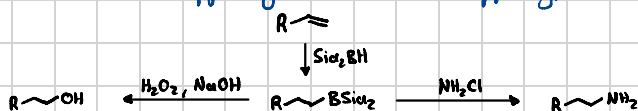
Trotzdem erfolgt der B-C-Bindungsaufbau etwas schneller, als der C-H Bindungsaufbau, weswegen die Hydroborierung selbst der Regel von Markovnikow folgt. Man kann die Regioselektivität deutlich verbessern, indem man sterisch anspruchsvolle Borane verwendet, da sowohl Sterik wie auch Elektronik eine Rolle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



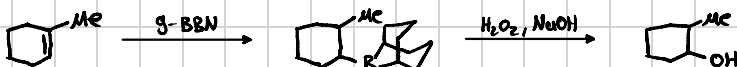
Typische sterisch gehinderte Borane sind die folgenden:



Die Additionsprodukte lässt man häufig weiterreagieren, sodass das Boran selbst meist nur Zwischenprodukt ist, vergleichbar mit dem Diazoniumion bei S_EAr . In ACOC 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).

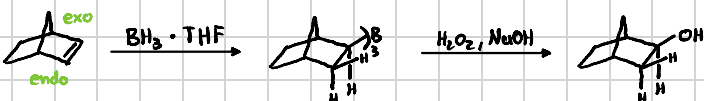


Mit der Aufarbeitung mit H_2O_2 bzw. NH_2Cl wird formal zum Alken das Anti-Markownikow-Produkt gebildet.



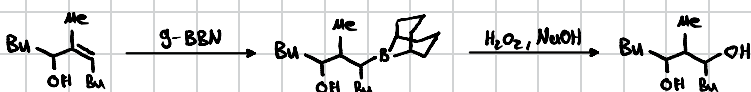
[Skript ACOC II, 140]

Anti-Markownikow



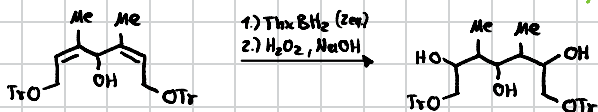
exo-Seite ist weniger sterisch gehindert

[Skript ACOC II, 140]



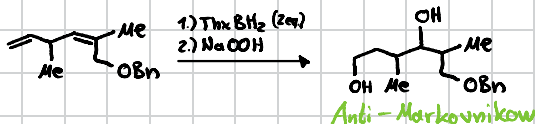
[JACS, 1983, 105, 2487-2488]

Anti-Markownikow



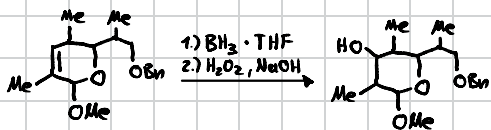
[Cat. Asym. Synth., 2000, 2, 1-110]

Anti-Markownikow



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

Anti-Markownikow

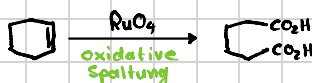
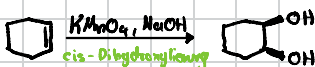
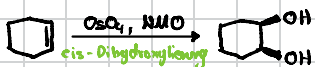


[JACS, 1987, 109, 862-867]

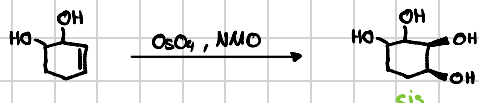
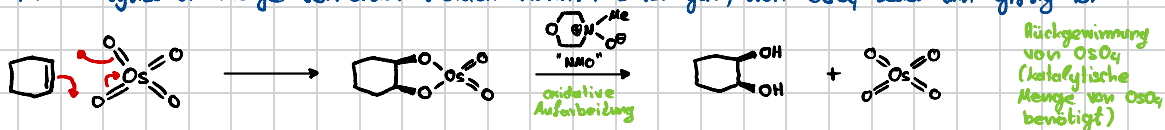
Anti-Markownikow

CIS-Dihydroxylierung

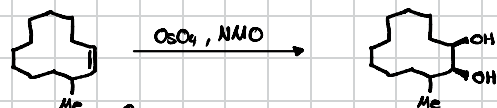
Wenn man eine Doppelbindung epoxidiert und anschliessend das Epoxid mit H_2O öffnet stehen die zwei Hydroxylgruppen trans zueinander. Verwendet man hingegen OsO_4 oder $KMnO_4$ als Oxidationsmittel stehen danach beide OH-Gruppen cis zueinander, da beide Reagenzien in einem konzentrierten Reaktionsmechanismus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



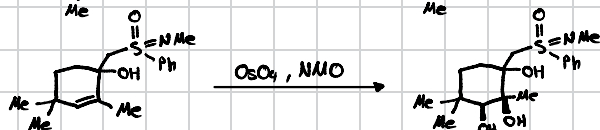
Bei OsO_4 kann man oxidativ aufarbeiten, sodass sich OsO_4 zurückbildet und deswegen OsO_4 in katalytischer Menge verwendet werden kann. Das ist gut, weil OsO_4 teuer und giftig ist



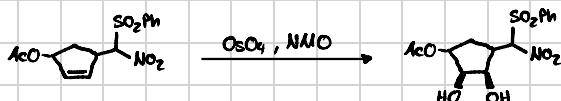
[Tetrahed., 1984, 40, 2247-2255]



[JACS, 1983, 105, 5058-5061]



[JACS, 1984, 106, 2458-2461]



[JACS, 1988, 110, 621-622]