

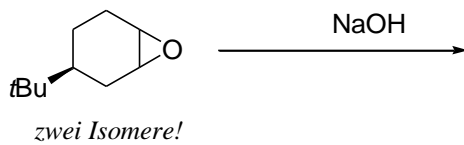
## Vorlesung Organische Chemie 3, WS 2016/2017

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

### Knifflige Stereochemie...

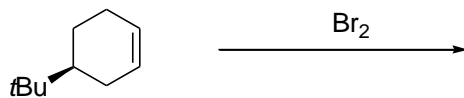
Versuchen Sie mithilfe der stereochemischen Modell, die wir für die Alkylierung von Enolaten besprochen hatten, die Stereoselektivität der folgenden Reaktionen vorherzusagen.

1. Hier haben wir statt einer Doppelbindung ein Epoxid. Zeichnen Sie eine perspektivische Darstellung des Moleküls. Fällt Ihnen jetzt auf, was der dreigliedrige Ring mit einer Doppelbindung gemeinsam hat? Wenn Sie die Gemeinsamkeit erkennen, können Sie mit dem Wissen aus der Vorlesung die Stereoselektivität vorhersagen.



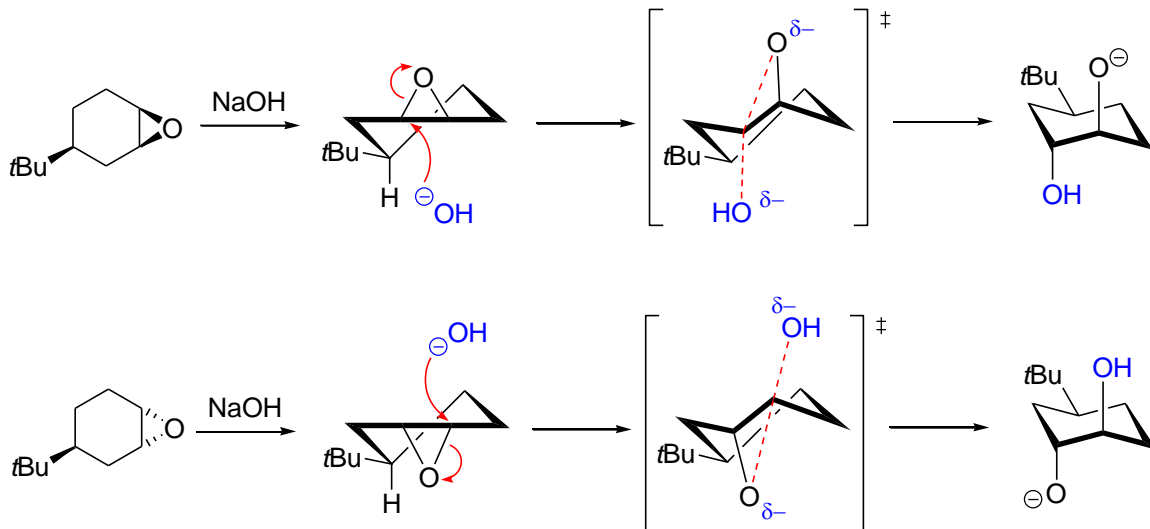
Es bildet sich jeweils nur ein Produkt. Fällt Ihnen etwas auf, wenn Sie die Produkte, die aus den beiden stereoisomeren Edukten gebildet werden, vergleichen? Was ändert sich, wenn Sie Hydroxid durch ein anderes Nukleophil, z.B. Ammoniak, ersetzen?

2. Wenn Sie die erste Aufgabe gelöst haben, ist diese Frage ein Klacks: Welches Stereoisomer wird hier gebildet?



## Knifflige Stereochemie? Lösung

1. Statt einer Doppelbindung hier ein dreigliedriger Ring: Die Gemeinsamkeit erkennen Sie in der perspektivischen Seitenansicht. Die Konformation des Cyclohexans mit anneliertem Dreiring ähnelt stark der des Cyclohexens. Entsprechend können wir die Halbsesselkonformation zeichnen. Der nucleophile Angriff erfolgt bevorzugt so, dass ein sesselförmiger Übergangszustand durchlaufen wird, d.h. das Nucleophil, das Hydroxidion, nimmt eine axiale Position des Sessels ein (Fürst-Plattner-Regel). Der alternative, ungünstige bootförmige Übergangszustand ist nicht gezeigt.



Interessanterweise bildet sich in diesem Fall aus beiden stereoisomeren Edukten das gleiche Produkt, obwohl das Nucleophil jeweils an unterschiedlichen Positionen den Epoxidring öffnet. Mit Ammoniak als Nucleophil erhalten Sie dagegen zwei unterschiedliche Produkte.

2. Diese Aufgabe ist jetzt wirklich einfach, nur die Sauerstoffatome sind durch Bromatome ersetzt. Die Bildung der beiden Bromonium-Intermediate erfolgt vermutlich ohne Stereoselektivität. Der dreigliedrige Ring wird jeweils stereospezifisch geöffnet, so dass wieder ein sesselförmiger Übergangszustand durchlaufen wird. Aus beiden Intermediaten wird das gleiche Produkt erhalten.

