

Multifunktionalisierte Moleküle und ihre Chemie
Übung 2 - Klassische Olefinierungen

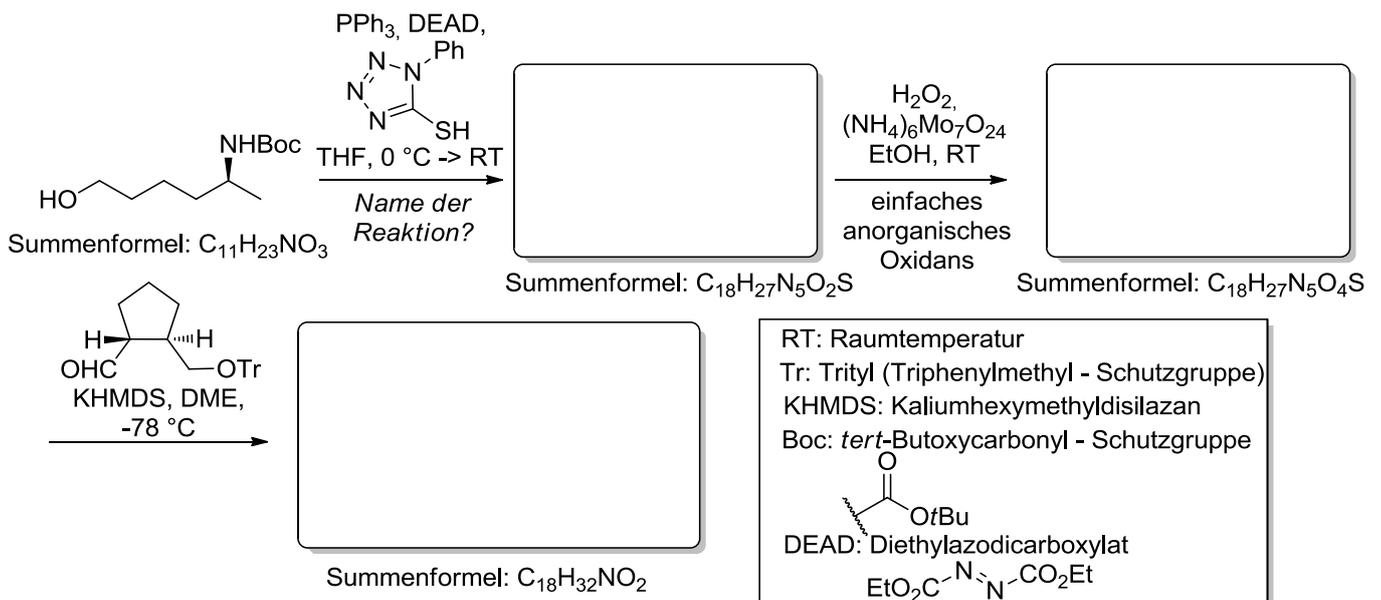
1. a) Nennen Sie zwei Vorteile der Horner-Wadsworth-Emmons Olefinierung gegenüber der Wittig Reaktion.

b) Nennen Sie je eine Variante der HWE und der Wittig Reaktion wie man inhärente Stereoselektivitäten umdrehen kann. Erläutern Sie das Prinzip dieser Umkehr (ggf. mit Mechanismus).

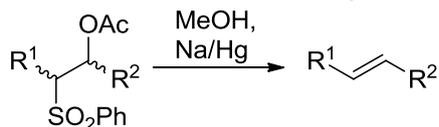
HWE (Z-Variante):

Wittig (E Variante - unstab. Ylide):

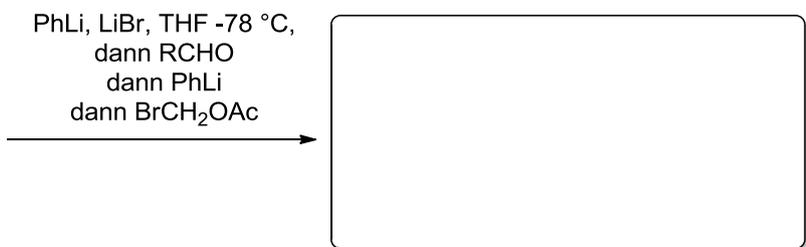
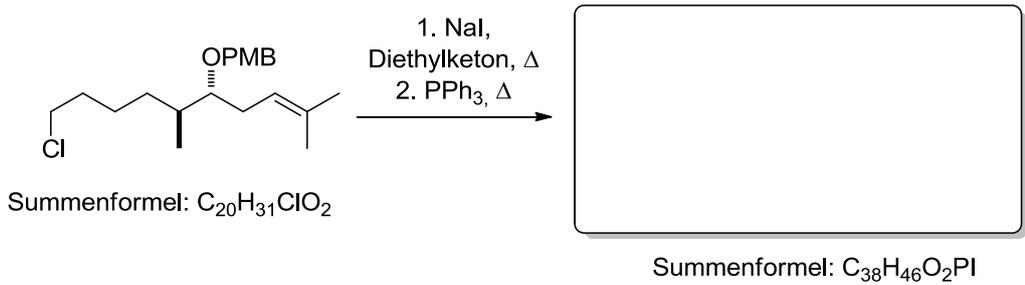
2. a) Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz



b) Die ursprüngliche Variante der Reaktion verläuft wie im Folgenden aufgezeigt. Erklären Sie die resultierende Geometrie der Doppelbindungen mithilfe der Orbitale.



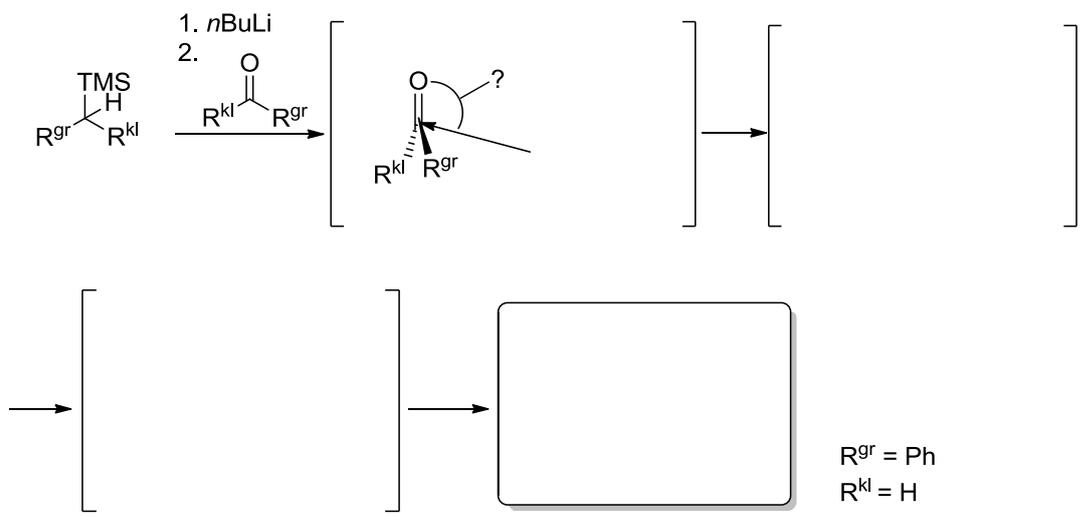
3. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. Um welche Reaktion handelt es sich im letzten Schritt?



PMB: *p*-Methoxybenzoyl - Schutzgruppe
 Δ : Erhitzen bis zum Rückfluss

1H NMR (char. neue Signale): 1H Proton bei ~5.5 ppm (doppeltes Dublett; $J = \sim$ je 8 Hz)
 3H als Singulett bei ~2.1 ppm.

4. a) Bei der folgenden Reaktion entsteht bevorzugt ein definiertes Produkt, obwohl durch erste Stoßprodukt mit dem Carbonyl zwei verschiedene Zwischenprodukte (rel. Stereochemie) denkbar sind. Die Selektivität ergibt sich durch die vom Bürgi Dunitz Winkel (Größe?) induzierten Anordnung der Substituenten im Raum. Beschreiben Sie den Verlauf der Reaktion mit allen Zwischenprodukten und erklären Sie durch die Darstellung warum sich bevorzugt ein Produkt bildet.
 Hinweis: Eine TMS (Trimethylsilyl) Gruppe ist größer als ein Phenylring.



b) Um welche Reaktion handelt es sich?
 Warum funktioniert der erste Schritt (1. auf dem Reaktionspfeil) mit dem Substrat so gut?