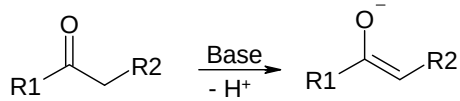


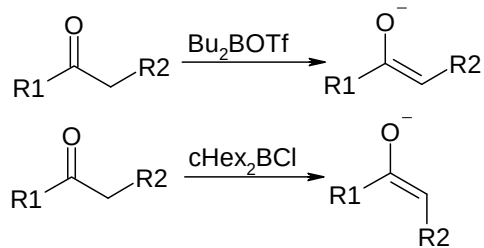
Alkylierung von Enolaten

Darstellung von Enolaten:

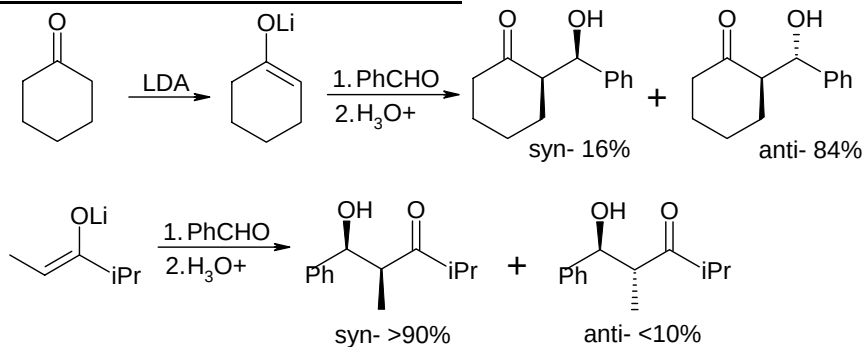


Man kann bei der Darstellung E- und Z-Enolate erhalten. Um gezielt E- oder Z- Enolate darzustellen verwendet man oft Bor-Verbindungen, da sie sich nicht zum unerwünschten Produkt umlagern, wie z.B. i- und Na-Enolate. Stabilität der Enolate: B > Li > Na

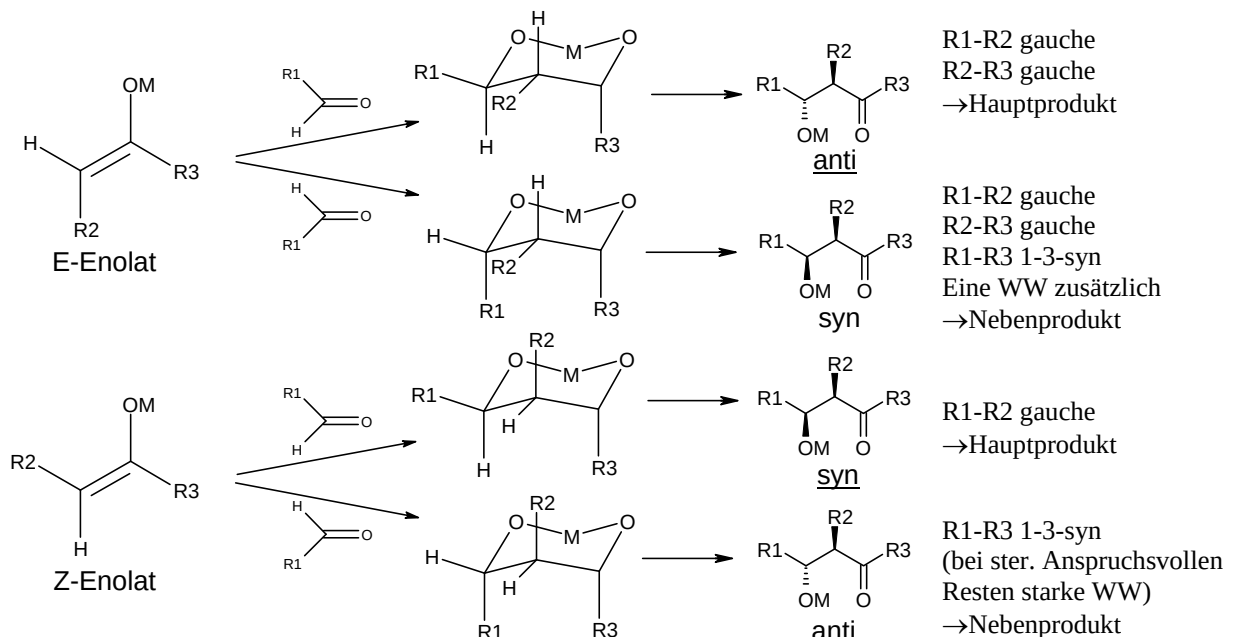
(Li-Enolate lagern sich ab 0°C, Na-Enolate schon ab -78°C um)



Stereoselektivität von E- bzw Z-Enolaten:

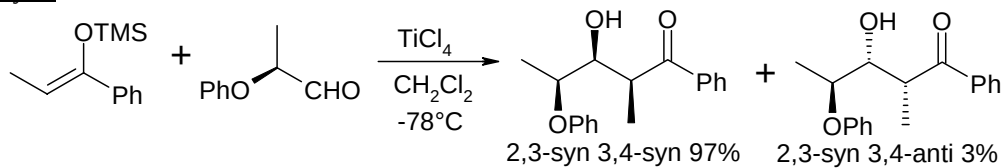


E-Enolate ergeben anti-Produkte und Z-Enolate geben syn-Produkte. Der Übergangszustand (Zimmerman-Traxler-Modell) ist ein 6-gliedriger Ring, der zu den Produkten führt. Für andere Reaktionsbedingungen gibt es andere möglich ÜZ, die zu anderen Produkten führen (Boat-, Twist-, Open Chain-Modell), deshalb ist die Regel E-Enolat → anti und Z-Enolat → syn nur als Richtlinie nicht als Notwendigkeit anzusehen.



Beispiele für syn* - bzw. anti*-Alkylierung:

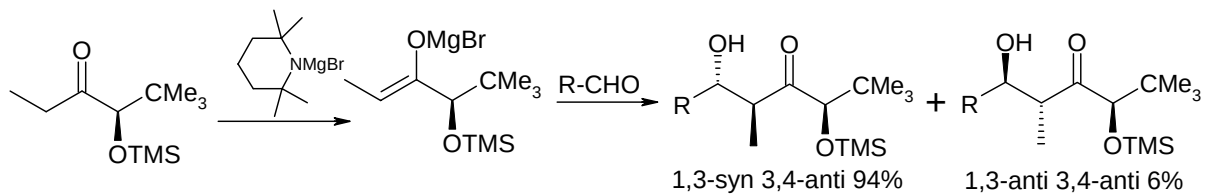
Syn*:



Titan ist ein sehr syn-selektiver Katalysator, der praktisch keine anti-Produkte liefert! Bevorzugt wird hierbei das syn-syn Produkt, man kann jedoch durch andere Reaktionsbedingungen (statt TiCl_4 verwendet man $\text{ClTi}[\text{iPr}]_3$ in THF) auch syn-anti-Produkte bevorzugt erhalten.

* bezieht sich immer auf die hervorgehobene neu geknüpfte Bindung!

Anti*:



Um anti-Selektivität zu erhalten bedarf es einer Katalyse einer sterisch gehinderten Substanz, die einerseits nur E-Enolat liefert und andererseits die Reaktion zum anti-Produkt steuert. Variation der Bedingungen (statt TMSO $\rightarrow$ TBDMSO (**t-Bu-dimethyl-siloxy-**) und RCHO in $\text{ClTi}[\text{iPr}]_3/\text{HMPA} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$) führt zu anti-anti-Produkten

* bezieht sich immer auf die hervorgehobene neu geknüpfte Bindung!

Kinetische bzw. thermodynamische Kontrolle:

