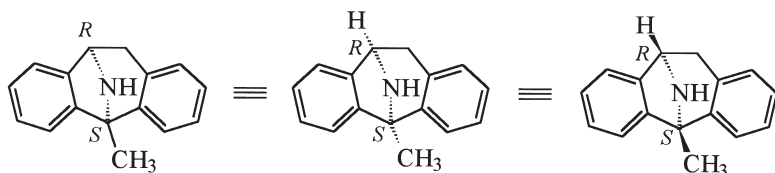


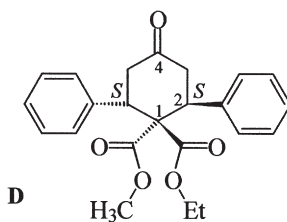
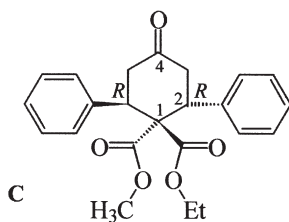
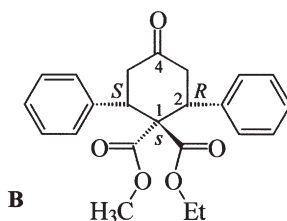
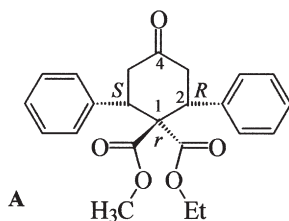
! 101

Dizocilpin ist eine chirale Verbindung mit zwei Chiralitätszentren. Das methylierte Zentrum ist *S*-konfiguriert. Das andere Brückenkopfatom ist *R*-konfiguriert. Zur Verdeutlichung kann es hilfreich sein, Atome oder Atomgruppen zu ergänzen. Es werden noch zwei weitere mögliche Formel-darstellungen präsentiert, von denen die letzte jedoch, obwohl häufig verwendet, nicht empfohlen wird.



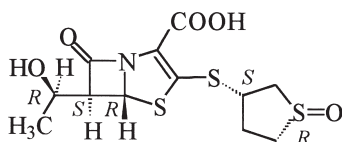
! 102

Bei der Reaktion können vier Stereoisomere entstehen. Alle Reaktionsprodukte besitzen an C2 und C6 Chiralitätszentren, deren absolute Konfiguration mit *R* und *S* spezifiziert wird. Die Verbindungen **A** und **B** besitzen an C1 zusätzlich ein Pseudochiralitätszentrum. Da an C1 zwei konstitutionell gleiche, aber enantiomorphe Gruppen gebunden sind, resultieren nach den CIP-Regeln die Stereodeskriptoren *r* in **A** und *s* in **B**. In den Verbindungen **C** und **D** sind zwei der an C1 gebundenen Reste homomorph, so daß C1 jeweils ein Prochiralitätszentrum ist.

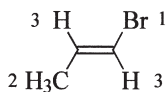


! 103

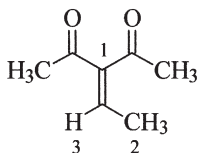
Sulopenem enthält sechs Chiralitätszentren (ein Schwefel-, ein Stickstoff- und vier Kohlenstoffatome). Der Hydroxyethylrest ist *R*-konfiguriert. Das Kohlenstoffatom, an das er gebunden ist, besitzt *S*-Konfiguration, wie aus der Rangfolge der daran gebundenen Gruppen abzuleiten ist: $C(S,N,H) > C(O,(O),C) > C(O,C,H) > H$. Am benachbarten Kohlenstoffatom ergibt sich die Rangfolge $S > N > C > H$ und damit *R*-Konfiguration, weil das Atom geringster Priorität zum Betrachter hin gerichtet ist. Im Thiolanring gibt es ein *S*-konfiguriertes Kohlenstoffatom und ein Sulfoxid mit *R*-Konfiguration. (Man beachte hier den Unterschied zwischen einer Sulfinyl- und Sulfonylgruppe.) Schließlich kann noch die *S*-Konfiguration am Stickstoffatom ermittelt werden. Sie ergibt sich aus der Rangfolge $C(S,C,H) > C(O,(O),C) > C(C,C,(C)) > e^-$, wobei das freie Elektronenpaar in der gezeigten Orientierung der Formel zum Betrachter hin gerichtet ist.


! 104

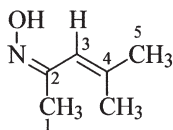
a) Die beiden Seiten der Doppelbindung von (*E*)-1-Brompropen sind enantiotop. Am bromsubstituierten Ende schaut man bei der gezeigten Formel auf die *Si*-Seite, am anderen Ende der Doppelbindung jedoch auf die *Re*-Seite.



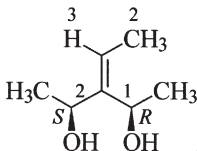
b) Am methylsubstituierten Ende der Ethylidengruppe sind die beiden Seiten der C-C-Doppelbindung enantiotop. Man schaut bei der gezeigten Formel auf die *Re*-Seite. Am anderen Ende der Doppelbindung sind zwei gleiche Gruppen (hier Acetylgruppen) vorhanden, weshalb die beiden Seiten an diesem Kohlenstoffatom homotop sind. Die beiden Seiten jeder der (zueinander diastereotopen) Acetylgruppen sind enantiotop. In der gezeigten Formel schaut der Betrachter auf die *Si*-Seite der rechten und die *Re*-Seite der linken Carbonylgruppe.



c) In dieser Verbindung sind die beiden Seiten an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 enantiotop, während sie in Position 4 homotop sind, da dort zwei Methylgruppen gebunden sind. In Position 3 schaut man bei der gezeigten Formel auf die *Si*-Seite, an Position 2 auf die *Re*-Seite. Formal existieren auch am Stickstoffatom zwei enantiotope Seiten, von denen man hier auf die *Re*-Seite blickt. Da die trigonal-pyramidalen Strukturen von Hydroxylaminen, die durch eine Addition an die C-N-Doppelbindung erhalten werden, jedoch nicht konfigurationsstabil sind, handelt es sich wirklich nur um eine formale Betrachtung.



d) Die Seiten dieser Doppelbindung sind an beiden Enden diastereotop. Bei der Addition einer noch nicht vorhandenen Gruppe, z. B. eines Bromatoms, entstünde am methylsubstituierten Ende der Doppelbindung ein weiteres Chiralitätszentrum, während am anderen Ende ein Pseudochiralitätszentrum gebildet würde. Bei der gezeigten Formel schaut man am methylsubstituierten Ende auf die *Si*-Seite, am anderen Ende auf die *re*-Seite.



Übungen zur Stereochemie

191 Aufgaben und Lösungen

Hellwich, K.-H.; Siebert, C.

2007, XIV, 198 S. 1 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-540-46132-6