



Doctoral Thesis

Tieftemperaturreaktionen im präparativen Massstab am Beispiel von Olefinbromierungen, Enolacetylierungen und Adolreaktionen

Author(s):

Hidber, August Eugen

Publication Date:

1982

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000260038> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7052

Tieftemperaturreaktionen im präparativen Massstab am Beispiel von Olefinbromierungen, Enolacetylierungen und Aldolreaktionen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von
AUGUST EUGEN HIDBER
Dipl. Chem. ETH
geboren am 22. September 1947
von Mels (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. D. Seebach, Referent
Prof. Dr. P. Pino, Korreferent

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1982

D. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der im Bereich von 0°C bis -160°C Reaktionen bei genau definierten Temperaturen im präparativen Massstab durchgeführt werden können.

In den folgenden drei Teilen wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Verlauf von Alkenbromierungen, Enolacylierungen und Aldolreaktionen untersucht.

Bei den Bromierungen gilt allgemein, dass die Neigung zu Nebenreaktionen umso geringer wurde, je tiefer die Reaktionstemperatur war.

Kaum beeinflusst wurde hingegen durch die Temperatur die Selektivität der Bromaddition an verschieden substituierte Olefine bei einer intermolekularen Konkurrenz. Im intramolekularen Fall fand die Konkurrenz hingegen nicht zwischen den unterschiedlich substituierten Doppelbindungen statt, sondern zwischen der Bildung von Di- und Tetrabromiden, deren Verhältnis vom Lösungsmittel, von der Konzentration der Reagenzien und der Temperatur abhängig war.

Recht unterschiedlich war der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Stereoselektivität der Br_2 -Addition bei arylsubstituierten Alkenen. Während bei trans (35) und cis (36)- β -Methylstyrol eine grosse Temperaturabhängigkeit im Verhältnis syn/anti-Addition festgestellt wurde, war der stereochemische Verlauf der Addition bei Inden (39) im Bereich von 0°C bis -160°C temperaturunabhängig.

Bei der Acylierung von Ketonenolaten mit Säurechloriden war für eine gute Ausbeute entscheidend, dass die Reagenzien vorgekühlt zur Reaktion gebracht wurden. Für gesättigte Säurechloride lag die optimale Temperatur bei -100°C für die α,β -ungesättigten bei -75°C . Höhere oder tiefere Temperaturen bewirkten vor allem bei den ungesättigten Säurechloriden Ausbeuteeinbussen. Da der Reaktionsverlauf auch noch durch das Lösungsmittel, die Base und das Verhältnis der Reagenzien bestimmt wurde, konnte eine allgemeine Methode zur Acylierung von Ketonenolaten nicht erarbeitet werden.

Die Diastereoselektivität der untersuchten Aldolreaktionen zeigte im Bereich von -72°C bis -145°C wider Erwarten keine Temperaturabhängigkeit.

E. Summary

In the first part of the work herein presented, an apparatus was designed and constructed in which it was possible to perform reactions at precisely determined temperatures on a preparative scale.

In the following three parts, the effect of reaction temperature on the course of alkene bromination, enolate acylation, and aldol reactions was investigated.

For the brominations, it was found that, in general, the lower the reaction temperature, the smaller the tendency towards side reactions.

Intermolecular competition between two different alkenes was found to be hardly influenced by reaction temperature. In the intramolecular case, competition was not observed between bromination of the two possible, unconjugated double bonds but between the formation of di- and tetra-bromides. In this respect, dependence on solvent, concentration, and temperature was observed.

Varying results were obtained in studying the temperature influence on the stereoselectivity of the bromination of arylsubstituted alkenes. Whilst the occurrence of syn- and anti-bromination of trans (35)- and cis (36)- β -methylstyrenes showed a strong temperature dependence, the stereochemical outcome of the bromination of Indene (39) was temperature independent between 0°C and -160°C.

In the acylation of ketone-enolates with acid chlorides, it was found essential to use precooled reagents. The optimum temperature for saturated acid chlorides was -100°C and for α,β -unsaturated ones -75°C. Higher or lower temperatures particularly affected the yield from the unsaturated acid chlorides. Since the acylations were also affected by choice of solvent, base, and by reagent-ratios, it was not found possible to determine reaction conditions of general applicability.

The diastereoselectivity of the aldol reactions which were investigated proved to be temperature independent between -72°C and -145°C .