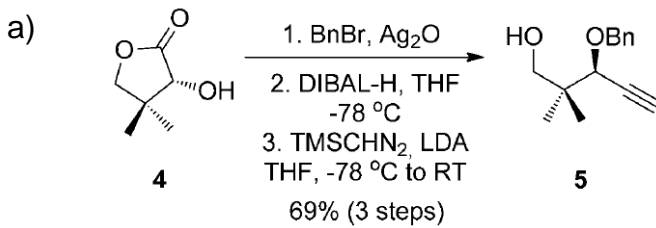
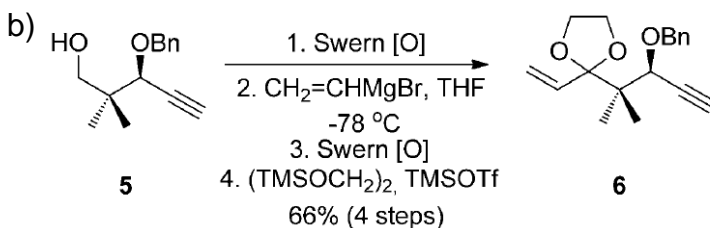


Übungsaufgaben zur Vorlesung OC 4b „Synthese und Umwandlung von Funktionellen Gruppen II“

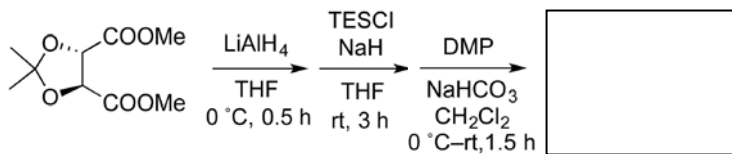
1) Geben Sie die Zwischenstufen bei den nachfolgenden Synthesen an.



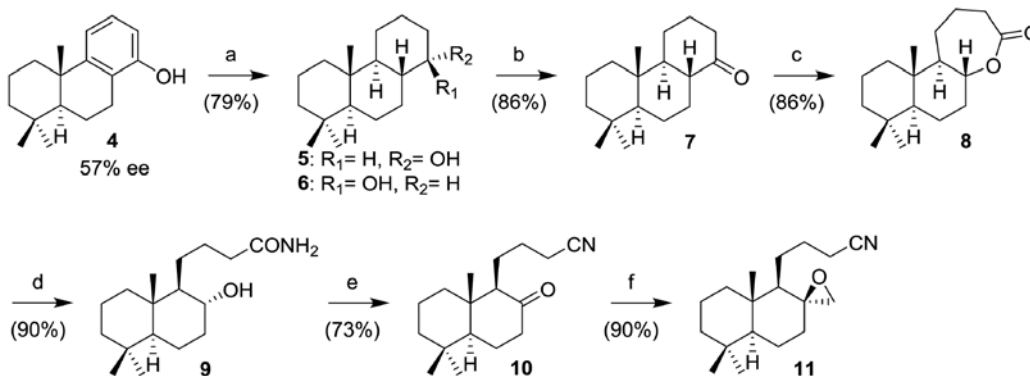
Schlagen Sie *zusätzlich* einen Mechanismus für den dritten Schritt vor. Hinweis: TMSCHN₂ ist Trimethylsilyldiazomethan.



c) Vergessen Sie hier nicht, zusätzlich zu den Zwischenstufen auch das Kästchen auszufüllen!



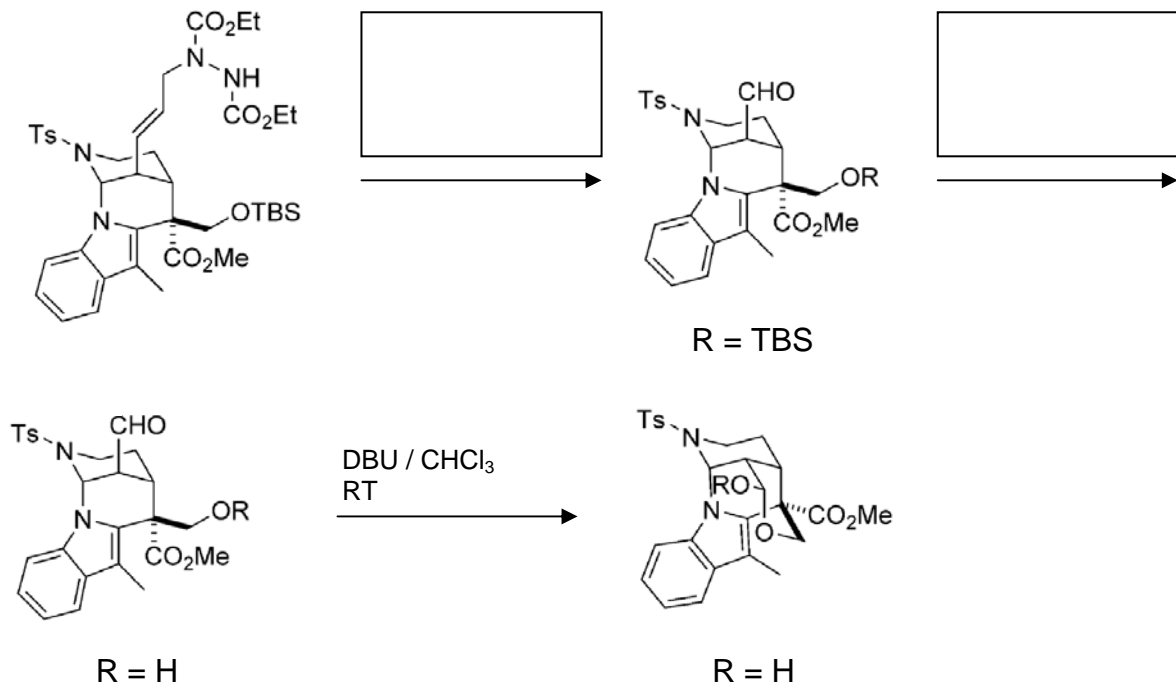
d) Welche Reaktionsbedingungen würden Sie für die angegebenen Reaktionen wählen?



f) Geben Sie 10 *verschiedene* Methoden an (mit Namen, falls Namensreaktion), um einen primären Alkohol zum Aldehyd zu oxidieren. Formulieren Sie auch die Mechanismen dazu!

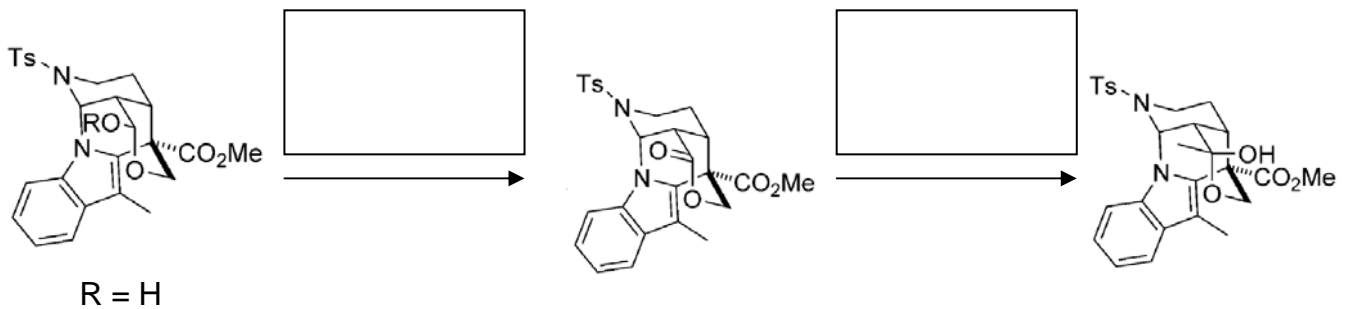
2) Füllen Sie die Kästchen aus!

a)



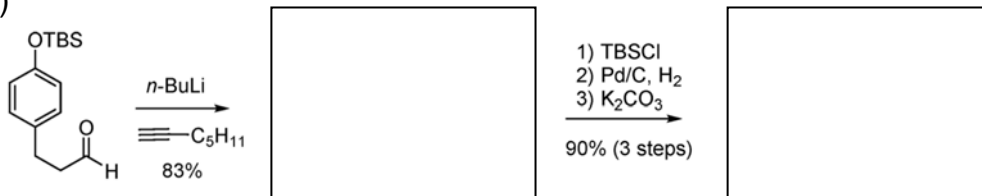
Schlagen Sie *zusätzlich* einen Mechanismus für die letzte Umwandlung vor.

b)

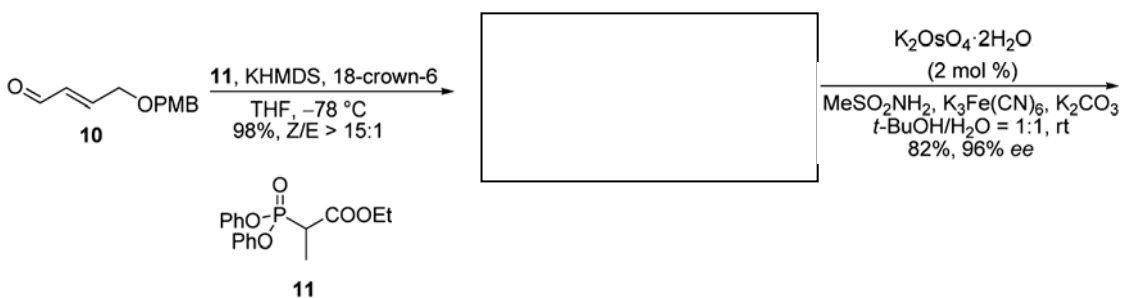


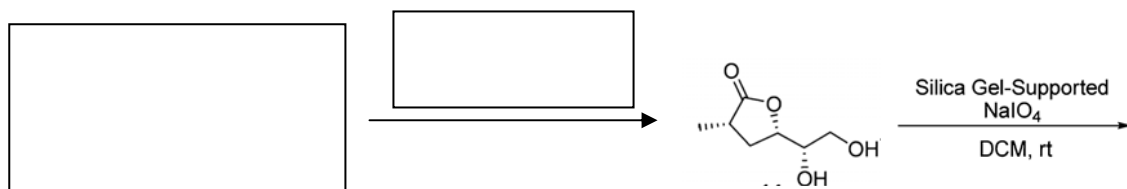
Beschreiben Sie *zusätzlich mit Worten*, was bei den beiden angegebenen Reaktionen passiert! (Welche funktionelle Gruppen werden wie in welche anderen funktionellen Gruppen umgewandelt?)

c)

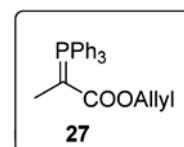
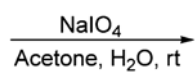
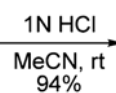
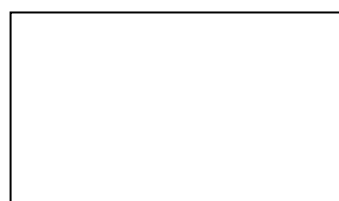
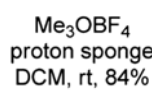
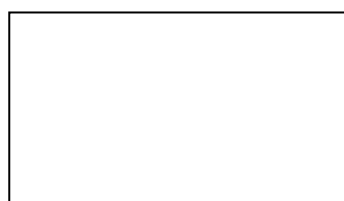
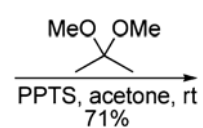
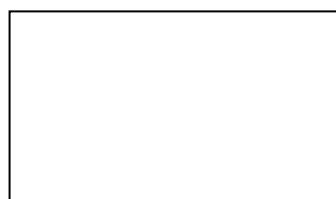
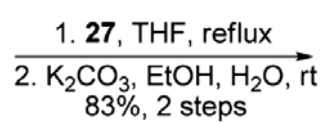
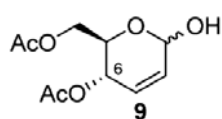


d)

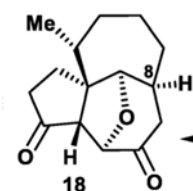
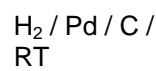
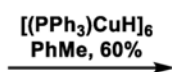
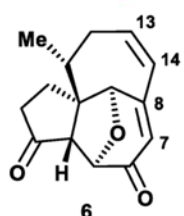




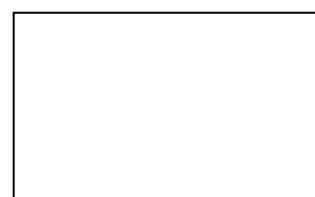
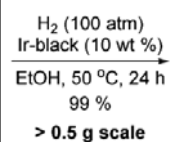
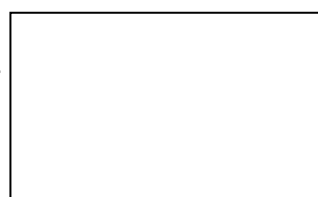
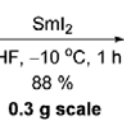
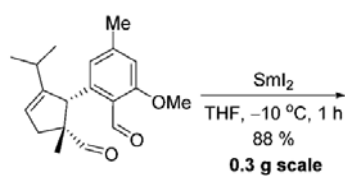
e)

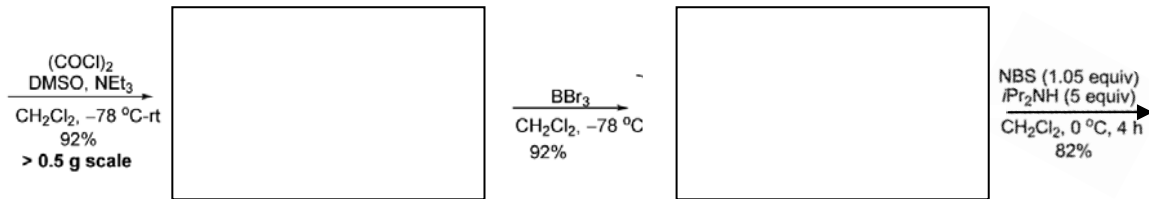


f)

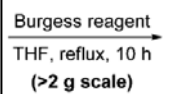
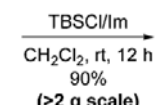
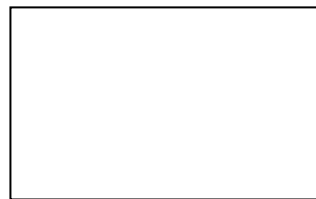
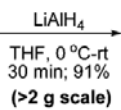
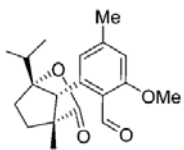


g)

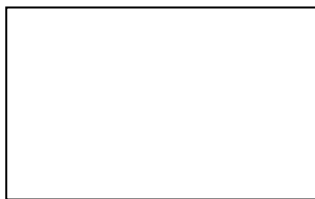




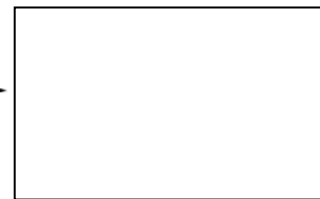
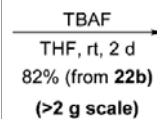
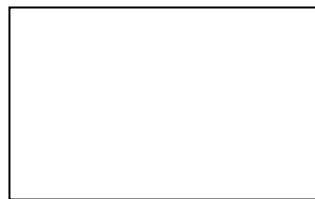
h)

LiAlH₄ im Überschuss

2 eq. TBSCl



+



wird abgetrennt

wird weiterverarbeitet



> 2 eq. DMP

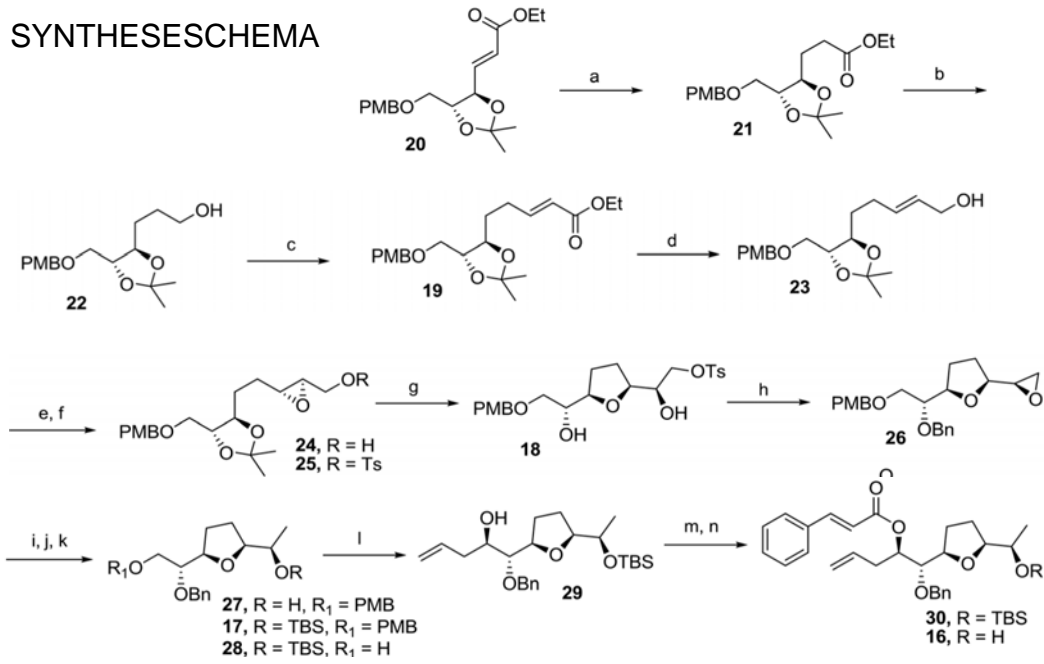
Hinweis: TBSCl = TBDMSCl

i) Leider ist bei folgendem Syntheschema und den dazu gehörenden Reaktionsbedingungen etwas durcheinander gekommen. D. h., Bedingung a) in der Legende passt nicht zur Reaktion a) im Syntheschema. Ordnen Sie die richtigen Bedingungen in der Legende den einzelnen Reaktionsschritten zu (Reaktionsschritt zuerst, dann Buchstabe aus der Legende!; Also: a) f); b)....; c)....;...)

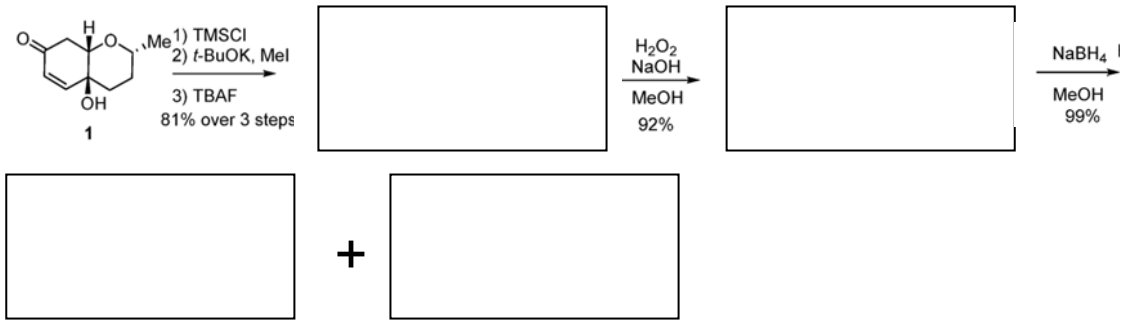
LEGENDE:

- a) cinnamic acid, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , 0°C , 12 h, 80%; b) tosyl chloride, Et_3N , CH_2Cl_2 , dibutyltin oxide, 2 h, 90%; c) p-TSA, MeOH/DCM (1 : 1), rt, 2 h, 85%; d) (i) IBX CH_3CN , 80°C , 1 h, (ii) (+)-IPC₂B(allyl), ether, -100°C , 1 h, 80%; e) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , MeOH, 0°C to rt, 88%; f) DIBAL-H, CH_2Cl_2 , 0°C , 1 h, 86%; g) (-)-DET, $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$, *t*-BuOOH, CH_2Cl_2 , 4 Å MS, -23°C , 20 h, 85%; h) DIBAL-H, CH_2Cl_2 , 0°C , 1 h, 90%; i) (i) IBX, CH_3CN , 80°C , 1 h; (ii) (OEt)₂POCH₂COOEt, NaH, THF, 0°C , 1 h, 80% (over two steps); j) DDQ, CH_2Cl_2 /buffer (9 : 1), 0°C , 85%; k) TBDMSCl, imidazole, CH_2Cl_2 , 1 h, 90%; l) NaH (3 eq.), BnBr, THF, 0°C to rt, 90%; m) p-TSA, MeOH/DCM n) LAH, THF, 0°C to rt, 90%;

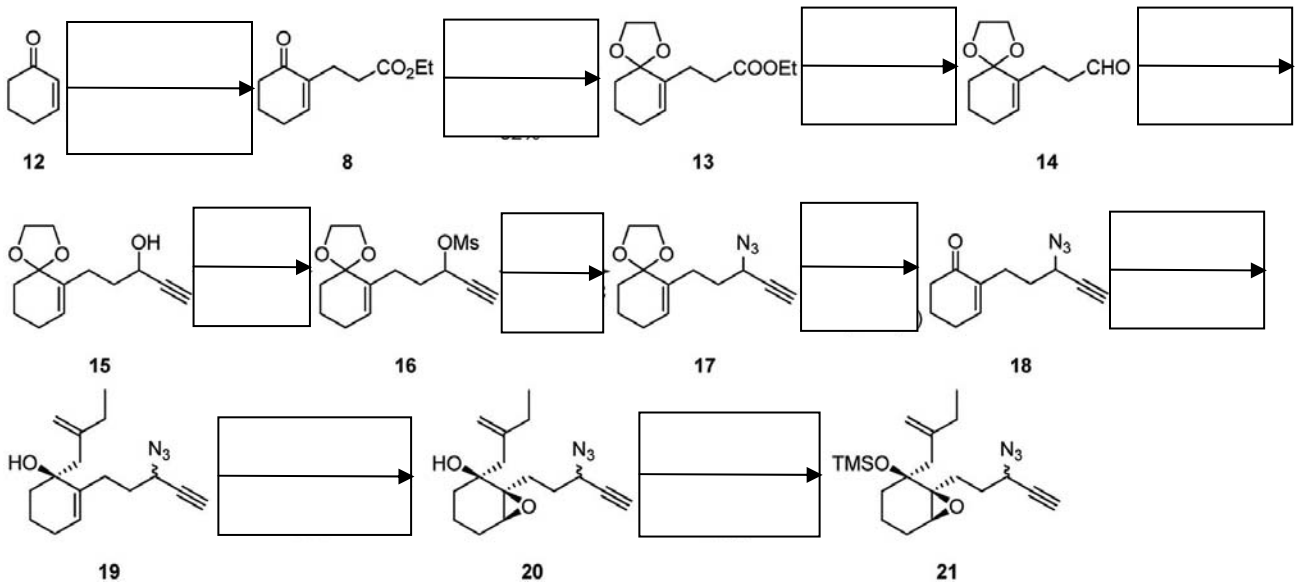
SYNTHESESHEMA



j)

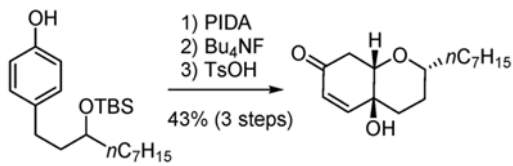


k) Geben Sie mögliche Reagenzien für die angefügten Umwandlungen an!



3) Schlagen Sie Mechanismen vor für die angegebenen Umwandlungen!

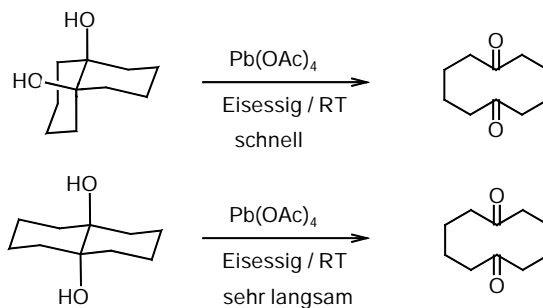
a)



PIDA ist eine seltene Abkürzung für Diacetoxyiodbenzol. Dafür wird viel häufiger die Abkürzung DAIB verwendet. Hinweis: man kann Phenole oxidieren, wobei das π -Elektronensystem zerstört wird.

b) Bei der Reimer-Tiemann-Reaktion von Pyrrol erhält man als Hauptprodukt 3-Chlor-Pyridin. Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Umwandlung vor.

c) Erklären Sie mechanistisch die unten angegebenen Unterschiede in der Reaktivität von cis-1,6-Dihydroxydecalin und trans-1,6-Dihydroxydecalin bei der Criegee-Spaltung.



4) Geben Sie Mechanismen für folgende Namensreaktionen an:

- Kornblum-Oxidation
- Sommelet-Oxidation
- Kröhnke-Reaktion
- Vilsmeier-Formylierung
- Duff-Reaktion
- Riley-Oxidation
- Claisen-Umlagerung