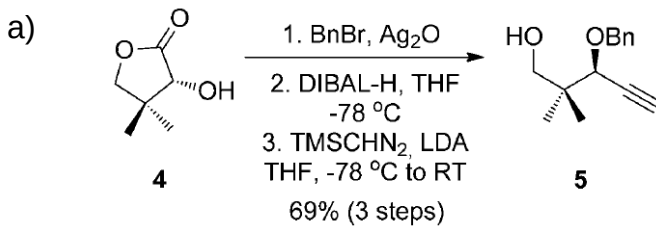
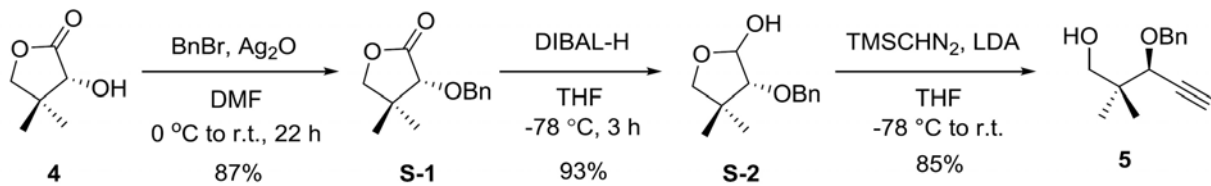


Übungsaufgaben zur Vorlesung OC 4b „Synthese und Umwandlung von Funktionellen Gruppen II“

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

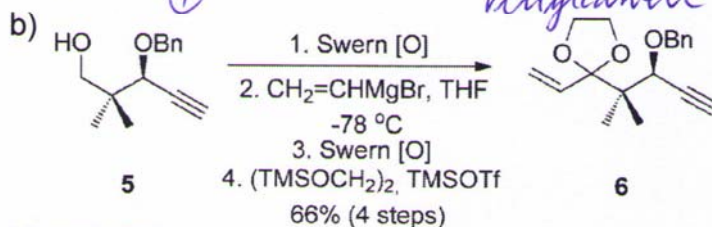
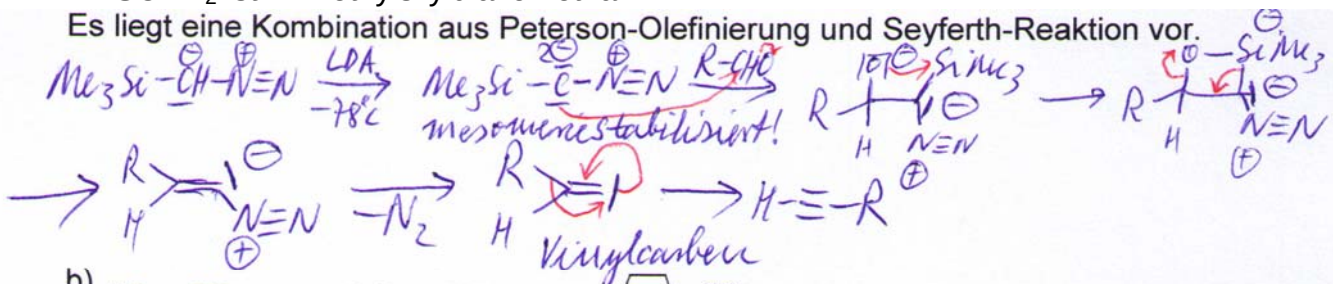


Lösung : Z. Song et al., *Angew. Chem.* **2018**, 130, 954-958.

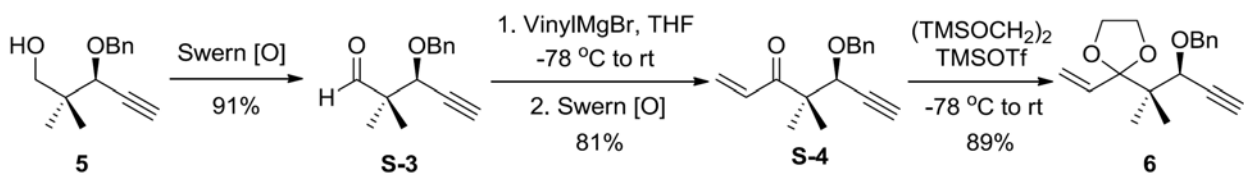


Schlagen Sie *zusätzlich* einen Mechanismus für den dritten Schritt vor. Hinweis: TMSCHN₂ ist Trimethylsilyldiazomethan.

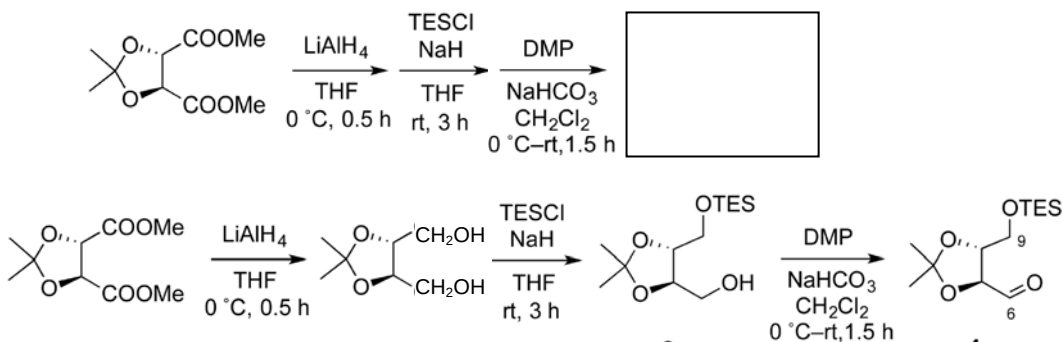
Es liegt eine Kombination aus Peterson-Olefinierung und Seyferth-Reaktion vor.



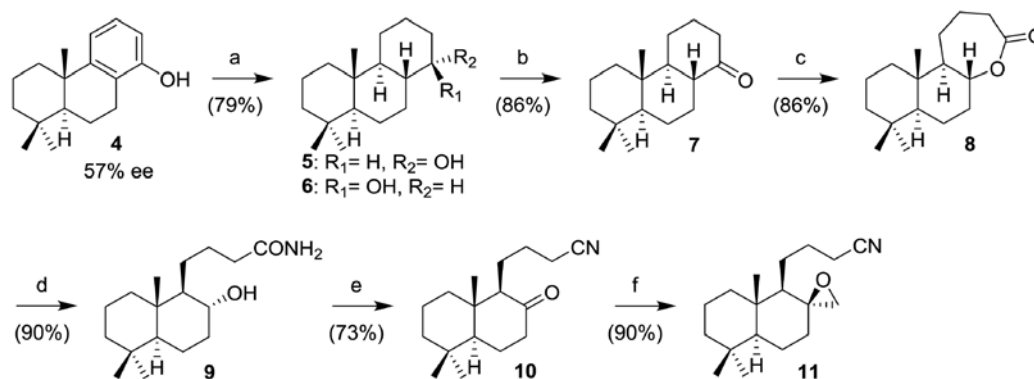
Lit. vgl. 1a)



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



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



Lösung: R.-J- Chein, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1575-1583.

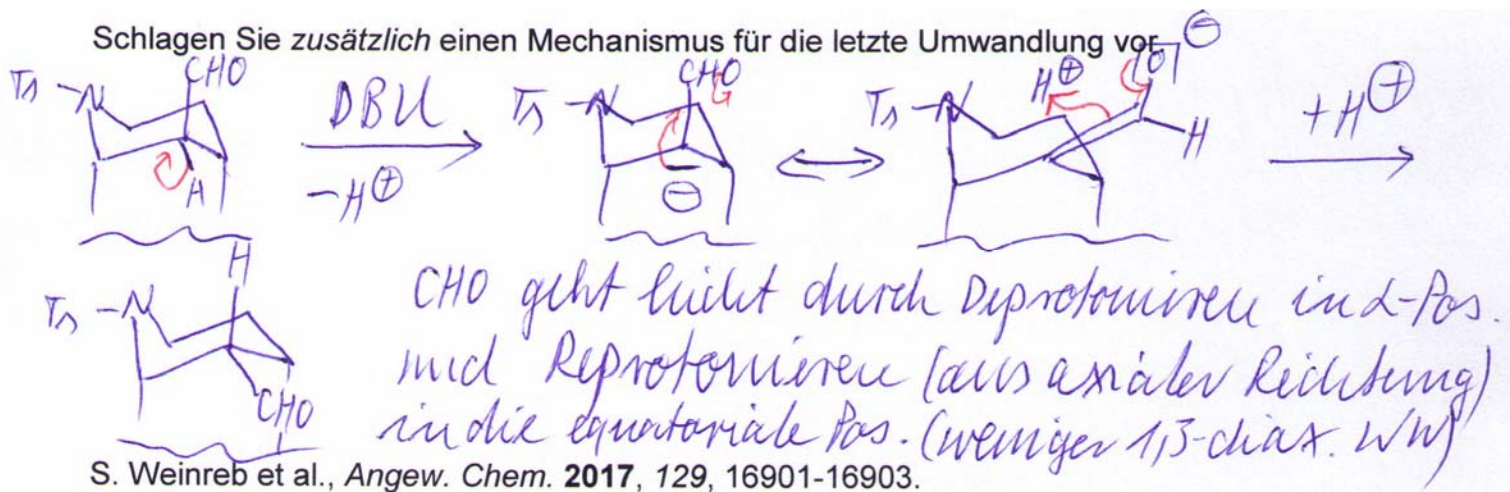
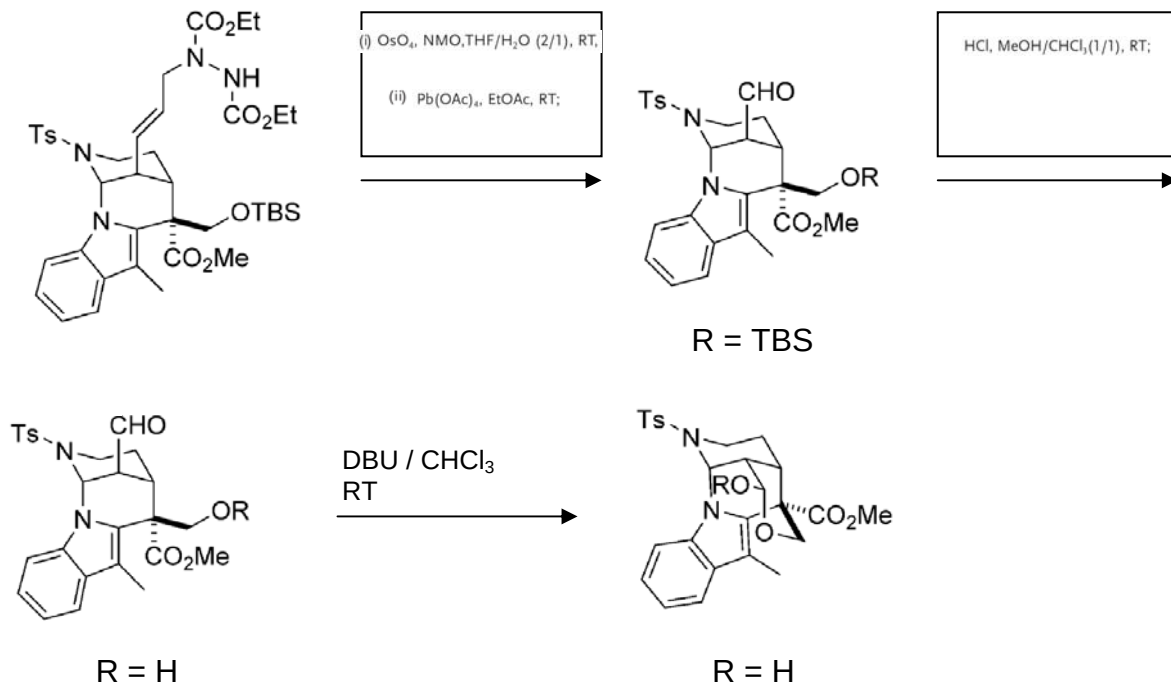
^aReagents and conditions: (a) Raney Ni, H_2 (550 psi), EtOH, 180 °C, 2 d; (b) PCC, DCM, rt, 5 h; (c) *m*-CPBA, $NaHCO_3$, rt, overnight; (d) Me_2AlNH_2 , Cl_2CHCH_2Cl , 80 °C, 1 h; (e) $(COCl)_2$, DMSO, Et_3N , -78 °C to rt, overnight; (f) NaH, $(CH_3)_3SI$, DMSO/THF, rt, 3 h.

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!

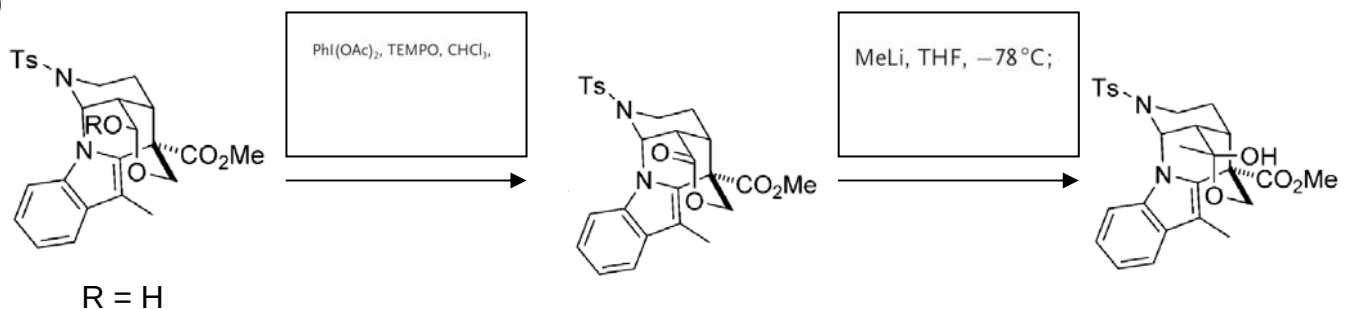
Lösung: vgl. Skript.

2) Füllen Sie die Kästchen aus!

a)



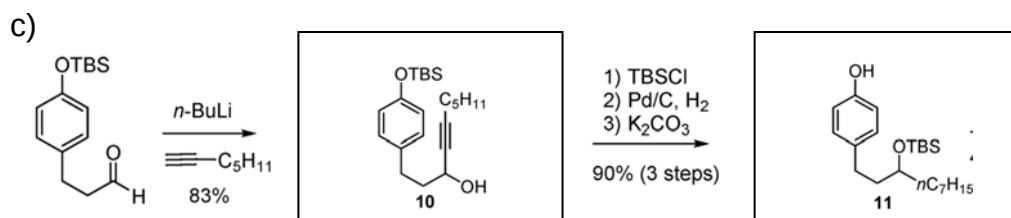
b)



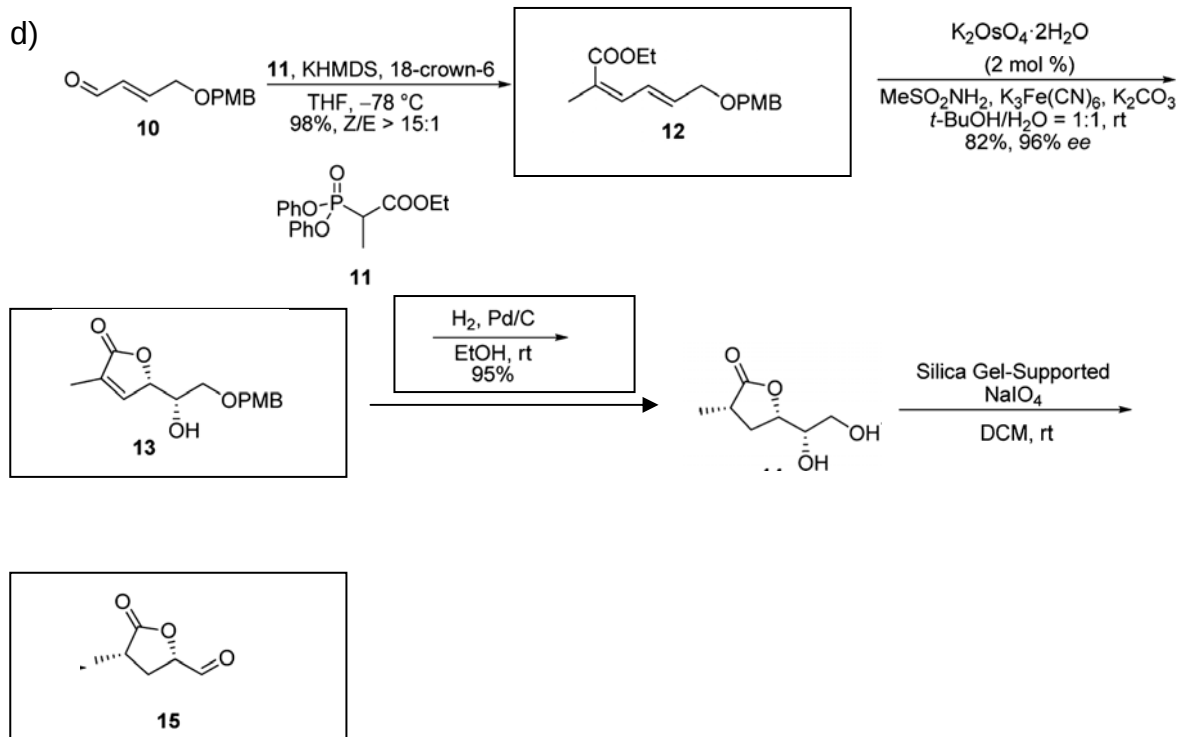
Beschreiben Sie *zusätzlich mit Worten*, was bei den beiden angegebenen Reaktionen passiert! (Welche funktionelle Gruppen werden wie in welche anderen funktionellen Gruppen umgewandelt?)

Lösung: vgl. 2a)

Das Halbacetal wird zum Lacton oxidiert. Dieses wird von MeLi nucleophil angegriffen, wobei ein neues Halbacetal entsteht.

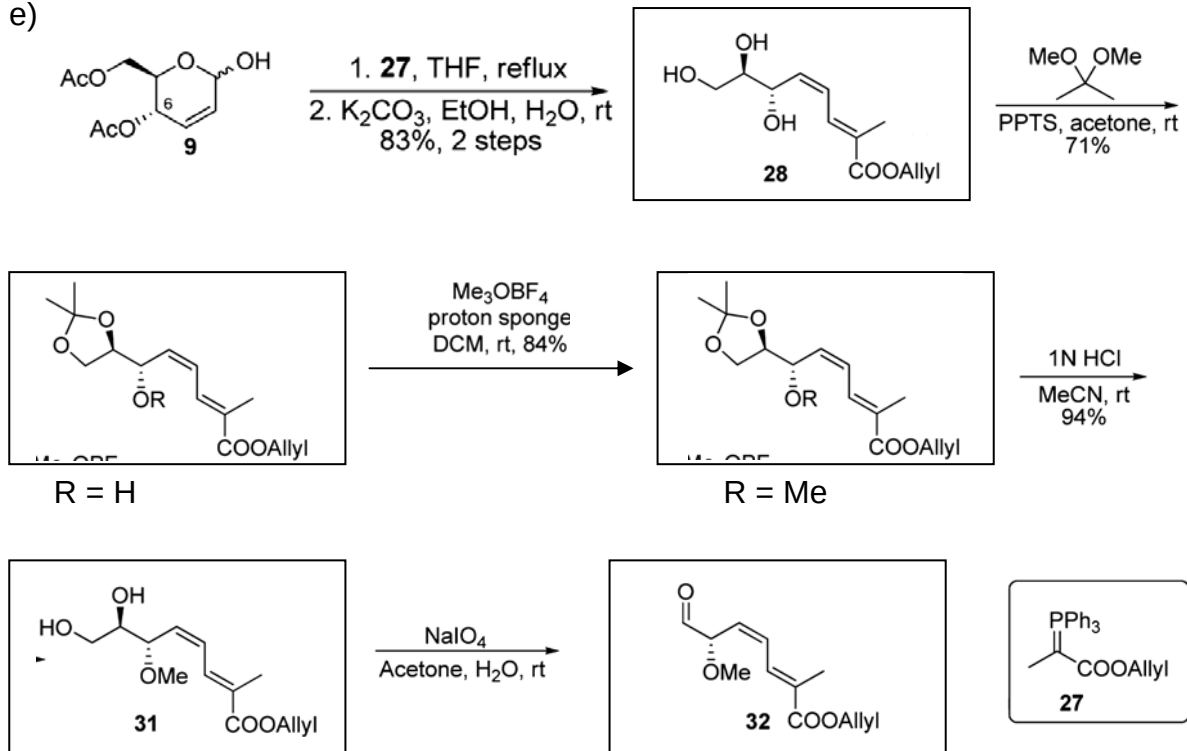


Lösung: R. Tong et al., *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 4325-4339.



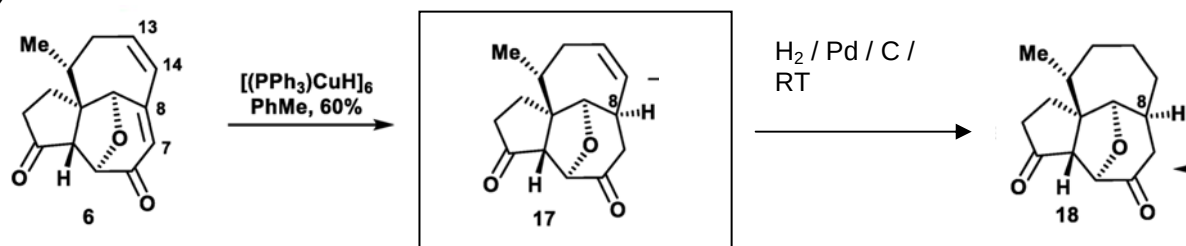
X. Yu et al., *Org. Lett.* **2014**, 16, 3280-3283.

e)



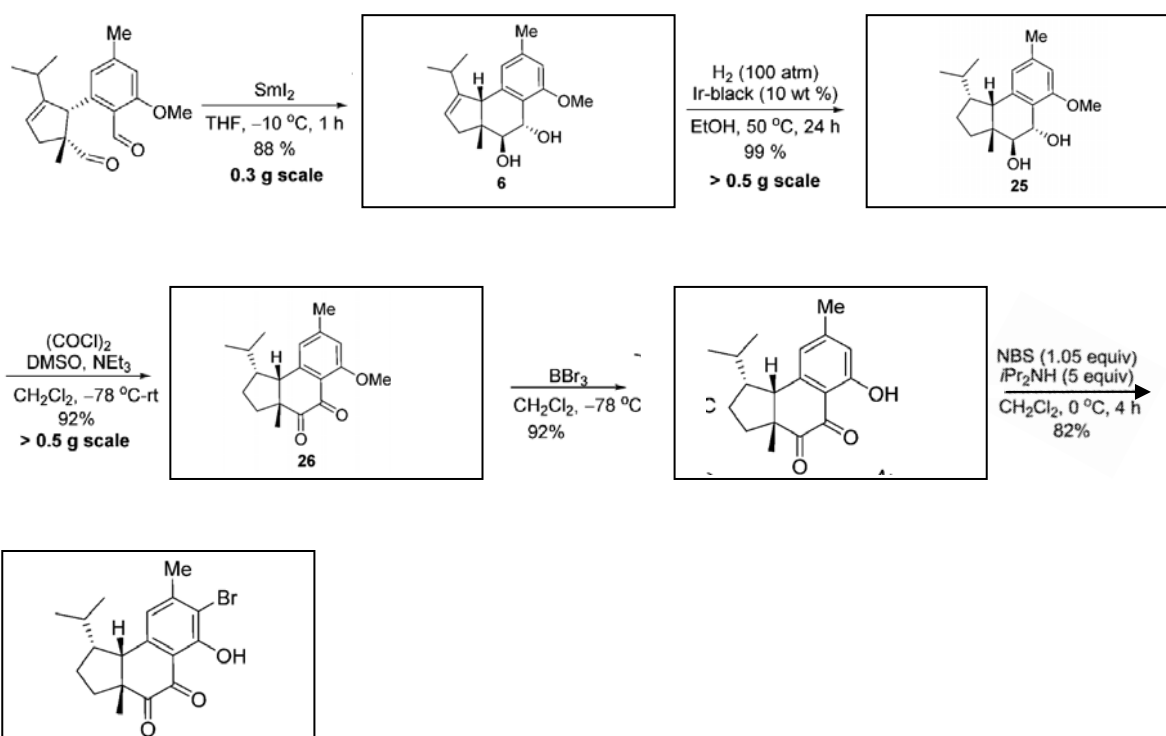
Lösung : vgl. 2d)

f)



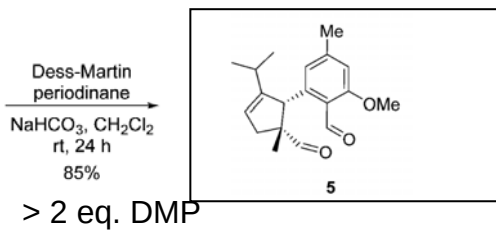
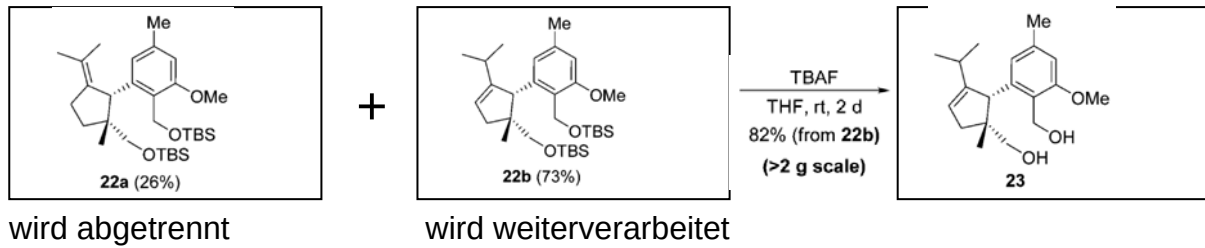
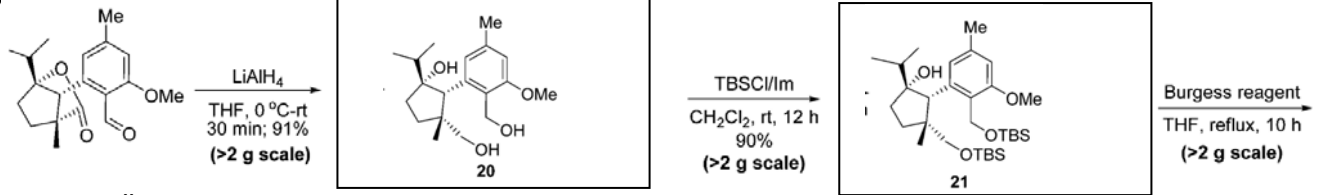
Lösung: vgl. Li et al., *Org. Lett.* **2017**, 19, 2742-2745.

g)



Lösung: vgl. Q.-L. Zhou, *Org. Lett.* **2016**, 18, 1434-1437.

h)



Hinweis: TBSCl = TBDMSCI

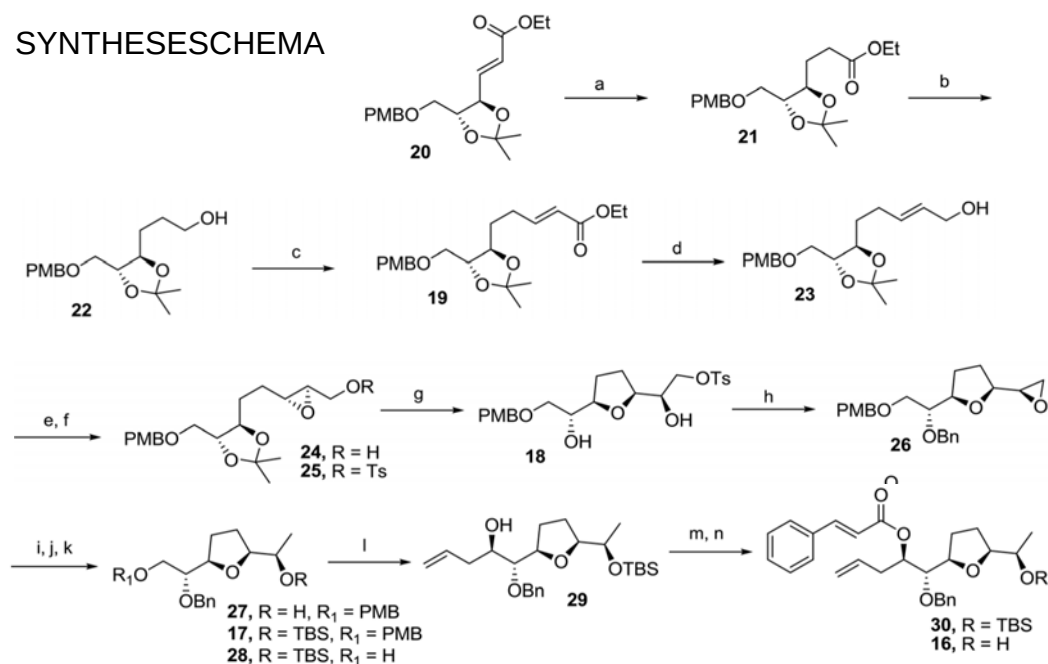
Lösung: vgl. 2g)

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) $(\text{OEt})_2\text{POCH}_2\text{COOEt}$, 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%;

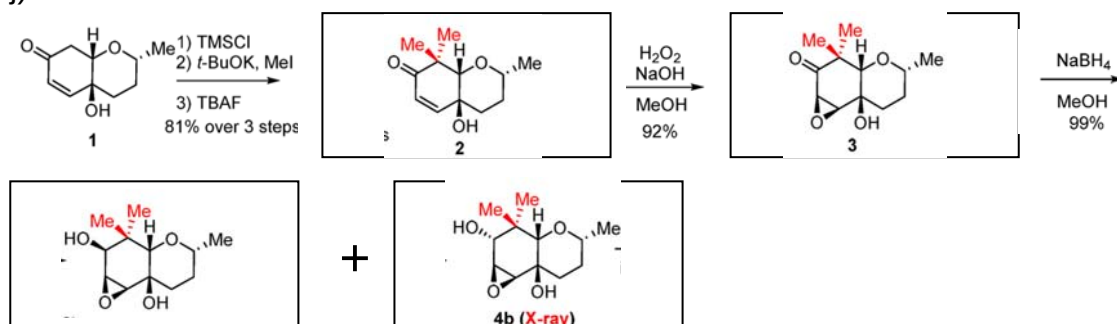
SYNTHESESHEMA



Lösung: Sabitha et al., *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6393-6400.

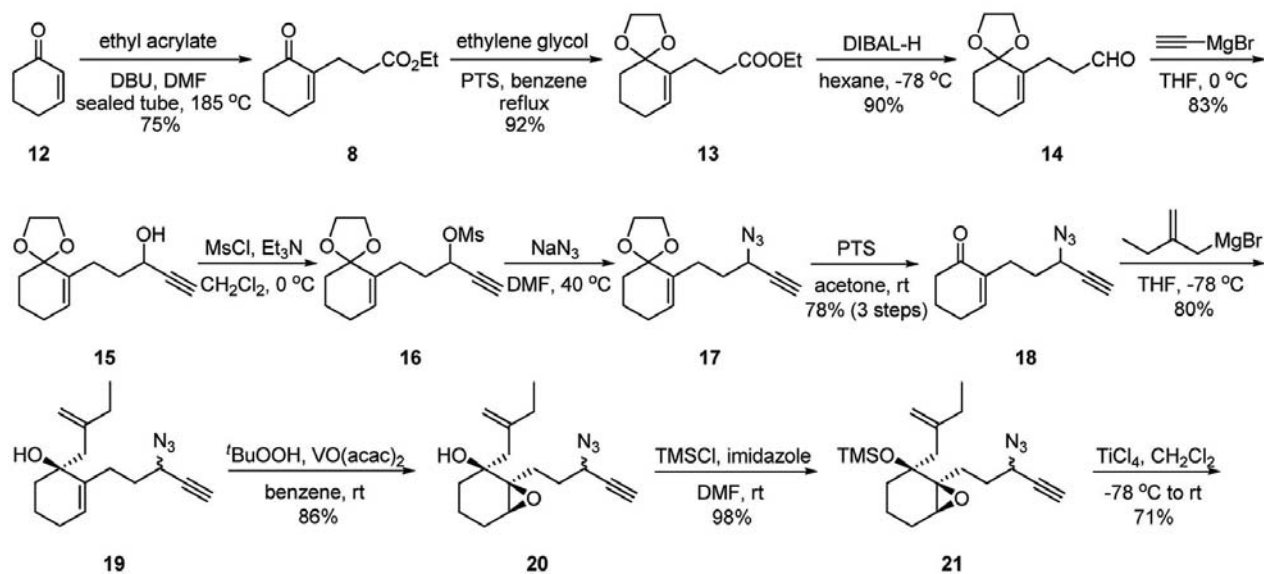
Reakt.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
Leg.	e	f	i	h	g	b	c	l	n	k	j	d	a	m

j)



Lösung: vgl. 2c)

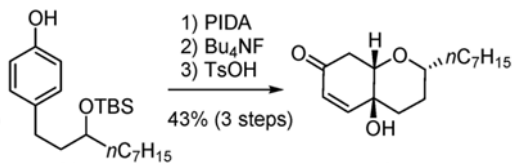
k) Geben Sie mögliche Reagenzien für die angefügten Umwandlungen an!



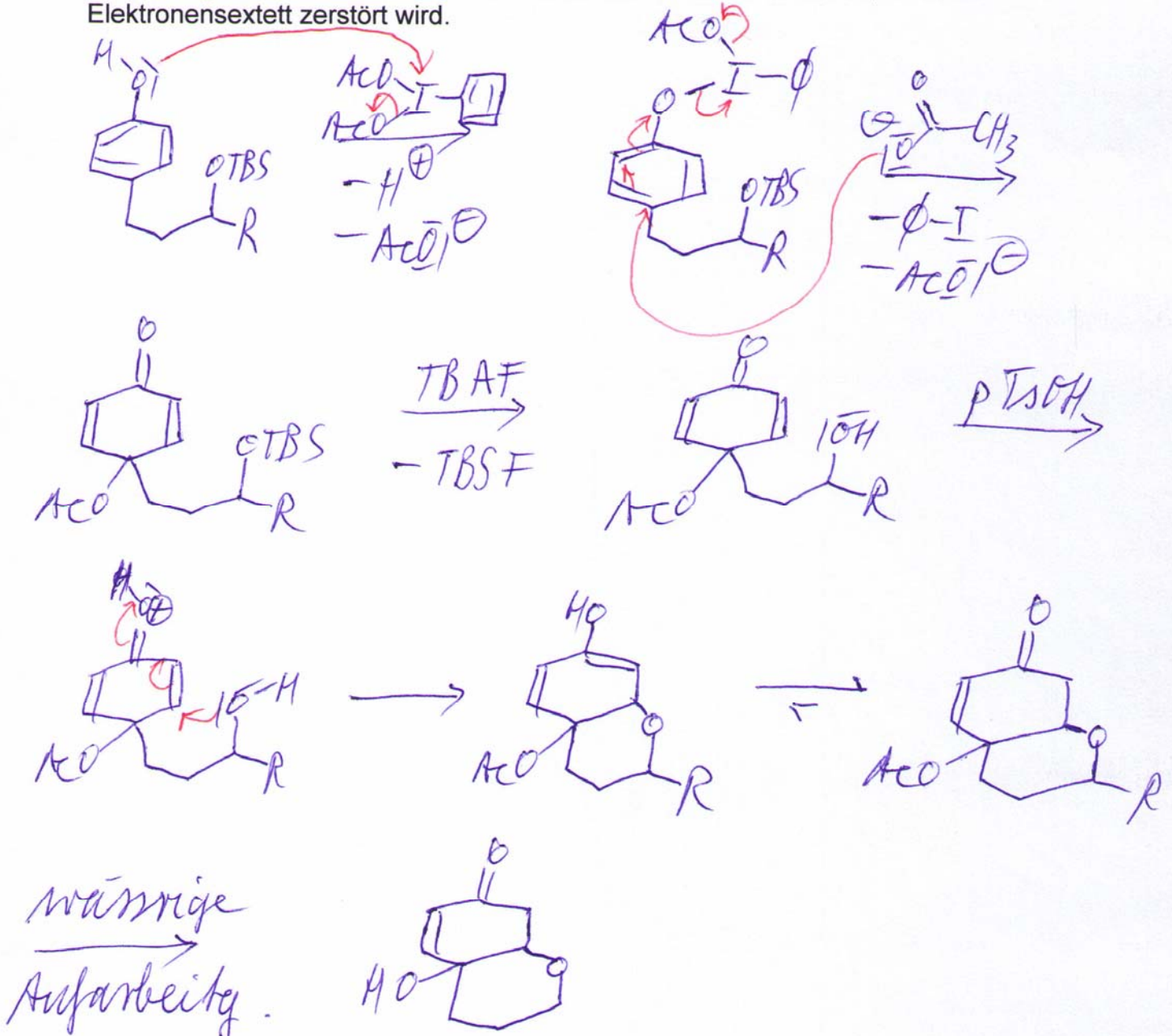
Lösung: F. M. Zhang et al., *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 10173-10186.

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.

