

# Modul Organische Chemie – Vertiefung Theorie

Übungsblätter und Lösungen (ggf. ist ein Passwort nötig: OCVT) :

<http://www.uni-bielefeld.de/chemie/oc3sewald/teaching/>

## Lehrbücher:

- K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Organische Chemie, ISBN 978-3-527-32754-6, Wiley-VCH, 2011, 89,90€
- P.Y. Bruice, Organische Chemie, ISBN 978-3-868-94102-9, Pearson Studium, 2011, 89,95 €
- R. Brückner, Reaktionsmechanismen, ISBN 978-3-8274-1579-0, Spektrum, 2004, 73,00 €
- F.A. Carey, R.J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry (2 Bände), als e-book in englischer Sprache kostenlos downloadbar unter  
<http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-44899-2>  
<http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-71481-3>

## Regeln zur Nomenklatur

Die Regeln zur Nomenklatur können Sie (im Bereich der Uni Bielefeld oder über Zugang via VPN) nachschlagen in dem e-book „Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie - Eine Gebrauchsanweisung“

von D. Hellwinkel

<http://dx.doi.org/10.1007/b137543>

## Chemiezeichenprogramm

Das von der Fakultät für Chemie lizenzierte Programm-Paket ChemDraw Ultra von CambridgeSoft steht für Sie zur Verfügung.

Es kann von jedem benutzt werden, der eine "...@uni-bielefeld.de"-E-Mail-Adresse besitzt.

Hierzu ist es notwendig bei CambridgeSoft einen User Account anzulegen (bereits existierende Accounts können natürlich genutzt werden):

<http://sitelicense.cambridgesoft.com/sitelicense.cfm?sid=2216>

Dort lässt sich dann das Programm zur Installation herunterladen. Der entsprechende User erhält dann per e-mail die Information zur Aktivierung des Produkts. Diese erfolgt zunächst für 1 Jahr.

# Vorlesung Synthesemethoden I

## 1 Carbonylverbindungen II – Enole und Enamine

- 1.1 Keto-Enol-Tautomerie
- 1.2 Struktur und Reaktivität von Enolen, Enothern, Enolaten und Enaminen
  - 1.2.1 Alkylierung
  - 1.2.2 Alkylierung und Acylierung von Enaminen
  - 1.2.3  $\alpha$ -Halogenierung
  - 1.2.4 Mannich-Reaktion
  - 1.2.5 Aldoladdition und Aldolkondensation
  - 1.2.6 Gekreuzte Aldolreaktionen
  - 1.2.7  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen – Michael-Addition
  - 1.2.8 Robinson-Anellierung

## 2 Carbonylverbindungen III

- 2.1  $\alpha$ -Halogenierung von Carbonsäuren
- 2.2 Esterkondensation (Claisen-, Dieckmann-Kondensation)
- 2.3 Malonestersynthesen, Acetessigestersynthesen
  - 2.3.1 Knoevenagel-Reaktion
- 2.4 Cumulene, Heterocumulene und Kohlensäurederivate
  - 2.4.1 Iso(thio)cyanate
  - 2.4.2 Ketene
  - 2.4.3 Carbodiimide

## 3 Alkene II

- 3.1 Hydroborierung und Folgereaktionen
- 3.2 Epoxidierung
- 3.3 Dihydroxylierung
- 3.4 Oxidative Spaltung
- 3.5 Ozonolyse
- 3.6 Bromierung in Allylposition

## 4 Aromaten II

- 4.1 Bromierung in Benzylposition
- 4.2 Hydroxymethylierung und Chlormethylierung
- 4.3 Vilsmeier-Haack-Reaktion
- 4.4 Birch-Reduktion
- 4.5 Hydrochinone und Chinone
- 4.6 kondensierte Aromaten
  - 4.6.1 Substitution an polyzyklischen Aromaten
- 4.7 Nucleophile Substitution
  - 4.7.1 Additions-Eliminierungs-Mechanismus
  - 4.7.2 Arin-Mechanismus
- 4.8 Phenoldarstellung nach Hock

## 5 Organische Stickstoffverbindungen

- 5.1 Amine
  - 5.1.1 Struktur und Reaktivität
  - 5.1.2 Synthese von Aminen
  - 5.1.3 Alkylierung
  - 5.1.4 Reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen
  - 5.1.5 Reduktion von Amidinen, Nitrilen, Nitroverbindungen, Aziden und Iminen
  - 5.1.6 Quartäre Ammoniumsalze
- 5.2 Redoxbeziehungen: Oxidation von Aminen
- 5.3 Nitrosierung von Aminen
  - 5.3.1 Diazo-Verbindungen
  - 5.3.2 TMSCHN<sub>2</sub> als Ersatz für CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>
  - 5.3.3 Arndt-Eistert-Reaktion
- 5.4 Aromatische Diazoniumsalze
  - 5.4.1 Azokupplung
  - 5.4.2 Sandmeyer-Reaktion
  - 5.4.3 Phenolverkochung
  - 5.4.4 Schiemann-Reaktion
  - 5.4.5 Reduktive Desaminierung
- 5.5 N-Heterocyclen
  - 5.5.1 Nomenklatur
  - 5.5.2 Basizität von Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin
  - 5.5.3 Elektrophile Substitution
  - 5.5.4 Nucleophile Substitution

## Vorlesung Synthesemethoden II

### 1 CH-Acidität

- 1.1 Stabilität von Carbanionen – Stabilisierende Effekte
- 1.2 Kinetische vs. Gleichgewichtsacidität
- 1.3 Herstellung von Carbanionen
- 1.4 Umlagerungen von Carbanionen
  - 1.4.1 Favorskii-Umlagerung
  - 1.4.2 Wittig-Umlagerung

### 2 Metallorganische Verbindungen

- 2.1 Grignard-Verbindungen und Organolithiumverbindungen
  - 2.1.1 Darstellung (Direktsynthese aus organischen Halogeniden, Halogen-Metall-Austausch)
  - 2.1.2 Struktur
- 2.2 Organocuprate
  - 2.2.1 Darstellung
  - 2.2.2 Struktur
- 2.3 Reaktivität metallorganischer Verbindungen
  - 2.3.1 Nucleophile Substitution – Ringöffnung von Epoxiden
  - 2.3.2 Addition an Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Ester, Carbonate)
  - 2.3.3 Konjugierte Addition
- 2.4 Organozinkverbindungen – Reformatsky-Reaktion
- 2.5 Shapiro-Reaktion

### 3 Carbonylverbindungen IV

- 3.1 Enolate und Aza-Enolate
  - 3.1.1 Alkylierung von Enolaten und Enolat-Dianionen
  - 3.1.2 Konjugierte Addition von Enolaten
- 3.2 Redoxreaktionen – Selektivität von Reduktions- und Oxidationsmitteln
  - 3.2.1 Reduktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen
  - 3.2.2 Synthese von Aldehyden durch Reduktion von Estern und Amiden (DIBAL, Weinreb-Amid)
  - 3.2.3 Wolff-Kishner und Reduktion von Tosylhydrazonen
  - 3.2.4 Clemmensen-Reduktion
  - 3.2.5 Entschwefelung mit Raney-Nickel
  - 3.2.6 Pinakolkupplung und McMurry-Reaktion
- 3.3 Oxidationsreaktionen
  - 3.3.1 Swern-Oxidation
  - 3.3.2 Dess-Martin-Oxidation
- 3.4 Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Phosphor-Yliden
  - 3.4.1 Wittig-Reaktion
  - 3.4.2 Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion
- 3.5 Reaktionen mit Schwefel-Yliden
- 3.6 Umpolung der Carbonylgruppe
  - 3.6.1 Thioacetale
  - 3.6.2 Cyanhydrine

### 4 Carbene und Carbenoide

- 4.1 Geometrie, in-situ Generierung
- 4.2 Reaktionen
  - 4.2.1 Addition an Mehrfachbindungen
  - 4.2.2 Insertion in CH-Bindung
- 4.3 Simmons-Smith-Carbenoide

### 5 Umlagerungsreaktionen

- 5.1 Curtius-Umlagerung und Schmidt-Umlagerung
- 5.2 Hofmann-Umlagerung
- 5.3 Lossen-Umlagerung
- 5.4 Beckmann-Umlagerung und Beckmann-Fragmentierung
- 5.5 Baeyer-Villiger-Reaktion
- 5.6 Pinacol- und Semipinacol-Umlagerung, Demjanov-Tiffeneau