

Inhaltsverzeichnis und Lehrinhalte OC II

Prof. Dr. Joachim Podlech

Wintersemester 2009/10

Verwenden Sie diese Liste als Lernkontrolle. Diese Liste kann die Teilnahme an der Vorlesung nicht ersetzen.

I. Reaktionen

1.1 Der Mechanismus

1.2 Physikalisch-chemische Grundlagen

1.2.1 Thermodynamik und Kinetik

1.2.2 Das Hammond-Postulat

1.2.3 Die Hammett-Beziehung

1.2.4 Bindungstypen

II. Reaktive Zwischenstufen

2.1 Allgemeines

2.2 Carbenium-Ionen

2.3 Radikale

III. Radikalische Substitutionen

3.1 Relative Stabilität und Reaktivität von Radikalen

3.2 Radikalische Substitutionsreaktionen

3.2.1 Chlorierung mit Sulfurylchlorid

3.2.2 Sulfochlorierung

3.2.3 Allylische Bromierung mit NBS

3.3 Reduktionen über radikalische Zwischenstufen

3.3.1 Birch-Reduktion

- 3.3.2 Reduktion von Alkinen zu trans-Alkenen
- 3.3.3 Pinakol-Kupplung
- 3.3.4 Acyloin-Kondensation
- 3.4 Autoxidation

IV. Nukleophile Substitutionen

- 4.1 Grundtypen der Substitution
- 4.2 Faktoren, die die Reaktivität beeinflussen
 - 4.2.1 Austrittsfähigkeit der Abgangsgruppe
 - 4.2.2 Struktur des Substrats
 - 4.2.3 Einfluss des Nukleophils
 - 4.2.4 Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur
 - 4.2.4.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Nukleophilie
 - 4.2.4.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilität von Edukten und Übergangszustände
 - 4.2.4.3 Phasentransfer-Katalyse
 - 4.2.4.4 Salzeffekte
 - 4.2.4.5 Ionenpaare und Racemisierung in der SN1-Reaktion
 - 4.2.5 Einfluss von Lewis-Säuren
 - 4.2.6 Nachbargruppeneffekte
- 4.3 Reaktionen von ambidenten Nukleophilen
- 4.4 Halogenid-Austausch
- 4.5 Ether-Spaltung
- 4.6 Öffnung von Epoxiden
- 4.7 Spezielle Methoden
 - 4.7.1 Die Mitsunobu-Reaktion
 - 4.7.2 Die Appel-Reaktion
 - 4.7.3 Die Michaelis-Arbuzov-Reaktion
- 4.8 Alkylierung von Carbonsäuren
- 4.9 SN1'-Reaktionen

V. Addition an Mehrfachbindungen

- 5.1 Reaktivität von Doppelbindungen
- 5.2 Addition von Halogenen an Alkene
- 5.3 Addition von HX an Alkene
- 5.4 Bildung von Halogenhydrinen
- 5.5 Hydratisierung von Alkenen
- 5.6 Bildung von Epoxiden
 - 5.6.1 Ringschluss bei Halogenhydrinen
 - 5.6.2 Epoxidierung mit Persäuren
 - 5.6.3 Sharpless-Enantioselektive Epoxidierung von Allylalkoholen
- 5.7 Hydrierung von Alkenen
 - 5.7.1 Heterogen-katalysierte Hydrierung
 - 5.7.2 Homogen-katalysierte Hydrierung
- 5.8 Dihydroxylierung von Alkenen
 - 5.8.1 Reaktionen mit Osmiumtetroxid und Kaliumpermanganat
 - 5.8.2 Stereochemische Betrachtungen
- 5.9 Addition an konjugierte Diene

VI. Eliminierungen

- 6.1 Vergleich Eliminierungen und Additionen
- 6.2 Die wichtigsten Mechanismen
- 6.3 Hofmann- und Saytzeff-Produkte
- 6.4 E2-Eliminierung bei Substraten mit Heteroatomen in α - und β -Stellung
- 6.5 α -Eliminierung
- 6.6 *syn*-Eliminierungen

VII. Reaktionen von Aromaten

- 7.1 Elektrophile aromatische Substitution
 - 7.1.1 Mechanismus
 - 7.1.2 Monosubstituierte Benzolderivate

- 7.1.2.1 Halogenierung
- 7.1.2.2 Sulfonierung
- 7.1.2.3 Alkylierung
 - 7.1.2.3.1 Friedel-Crafts-Alkylierung
 - 7.1.2.3.2 Hock'sche Phenolsynthese
- 7.1.2.4 Acylierung und Formylierung
 - 7.1.2.4.1 Kolbe-Schmitt-Salicylsäure-Synthese / Synthese von Aspirin
 - 7.1.2.4.2 Vilsmeier-Formylierung
 - 7.1.2.4.3 Gattermann-Formylierung
 - 7.1.2.4.4 Gattermann-Koch-Formylierung
 - 7.1.2.4.5 Reimer-Tiemann-Formylierung
 - 7.1.2.4.6 Houben-Hoesch-Acylierung
- 7.1.2.5 Chlormethylierung
- 7.1.2.6 Synthese und Umsetzung von Aryldiazonium-Salzen
 - 7.1.2.6.1 Herstellung von Aryldiazonium-Salzen
 - 7.1.2.6.2 Reduktion von Aryldiazonium-Salzen
 - 7.1.2.6.3 Balz-Schiemann-Reaktion
 - 7.1.2.6.4 Sandmeyer-Reaktion
 - 7.1.2.6.5 Azo-Kupplungen
- 7.1.3 Substitutionen an Heteroaromaten
- 7.1.4 Synthese von mehrfach substituierten Aromaten
- 7.1.5 Spezielle Reaktionen
 - 7.1.5.1 Fries-Umlagerung
 - 7.1.5.2 Substitutionen an metallierten Aromaten
- 7.2 Nukleophile Substitution am Aromaten
- 7.3 Eliminierungs-/Additions-Mechanismus

VIII. Additionen an Carbonyl-Verbindungen

- 8.1 Reaktivität der Carbonyl-Verbindungen
- 8.2 Nukleophile Addition von Heteroatom-Nukleophilen an Aldehyde und Ketone
 - 8.2.1 Hydrate und ihre Stabilität
 - 8.2.2 Halbacetale und Acetale
 - 8.2.3 Bildung von Iminen, Oximen und Hydrazonen
 - 8.2.4 Synthese und Umsetzung von Enaminen
- 8.3 Addition von C-Nukleophilen
 - 8.3.1 Übersicht über metallorganische Verbindungen

- 8.3.2 Bildung von metallorganischen Verbindungen
- 8.3.3 Addition von Grignard-Verbindungen und Lithium-Organen an Carbonyl-Verbindungen
- 8.3.4 Reformatsky- und Blaise-Reaktion
- 8.4 Addition von Hydriden an Carbonyl-Verbindungen
 - 8.4.1 Mechanismus
 - 8.4.2 Chemoselektivität
- 8.5 Stereochemie der Addition von Hydriden und C-Nucleophilen an Aldehyde und Ketone
 - 8.5.1 Cram'sche Produkte
 - 8.5.2 Übergangszustand
- 8.6 Reaktionen über Enole und Enolate
 - 8.6.1 Enolisierung, pKa-Werte für Enolat-Bildung
 - 8.6.2 Regioselektivität der Enolat-Bildung
 - 8.6.3 α -Halogenierung von Carbonyl-Verbindungen
 - 8.6.4 Haloform-Reaktion
 - 8.6.5 Säure-katalysierte Aldol-Kondensation
 - 8.6.6 Gekreuzte Aldol-Reaktionen, gerichtete Reaktion
 - 8.6.7 Intramolekulare Aldol-Kondensation
 - 8.6.8 Knoevenagel-Kondensation
 - 8.6.9 Perkin-Zimtsäure-Synthese
 - 8.6.10 Mannich-Aminomethylierung
- 8.7 Addition an α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen
 - 8.7.1 Addition von Heteroatom-Nucleophilen
 - 8.7.2 Michael-Addition
 - 8.7.3 Robinson-Anellierung
- 8.8 Olefinierungen
 - 8.8.1 Wittig-Olefinierung
 - 8.8.2 Die Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung
- 8.9 Umpolung der Polarität von Carbonyl-C-Atomen
 - 8.9.1 Corey-Seebach-Methode
 - 8.9.2 Die Hünig-Methode
 - 8.9.3 Benzoin-Reaktion

IX. Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate

9.1 Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate

9.1.1 Reaktionen per Addition/Eliminierung

9.1.2 Synthese von Carbonsäure-Derivaten durch Umsetzung mit Kohlendioxid

9.2 Darstellung von Nitrilen

9.3 Reaktionen von Enolaten von und mit Carbonsäure-Derivaten

9.4 Decarboxylierung von Carbonsäuren

9.5 α -Halogenierung von Carbonsäuren

X. Oxidationen und Reduktionen

10.1 Oxidative Spaltung von Alkenen per Ozonolyse

10.1.1 Herstellung von Ozon

10.1.2 Mechanismus der Ozonolyse

10.2 Oxidation von Alkoholen zu Carbonyl-Verbindungen

10.2.1 Oxidation mit Cr(VI)-Reagenzien

10.2.2 Oxidationen mit aktiviertem Dimethylsulfoxid

10.2.3 Oppenauer-Oxidation, Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Cannizzaro-Disproportionierung

10.3 Oxidation von Ketonen zu Estern und Lactonen

10.4 Spezielle Oxidationen

XI. Reduktionen

11.1 Gezielte Synthese von primären, sekundären und tertiären Aminen

11.2 Reduktionen mit Hydriden zu Alkoholen

11.3 Reduktionen von Carbonsäure-Derivaten zu Aldehyden

11.4 Reduktion von Halogeniden und Alkohol-Derivaten zu Alkanen

11.5 Deoxygenierende Reduktion von Carbonyl-Verbindungen

11.5.1 Wolff-Kishner-Reduktion

11.5.2 Clemmensen-Reduktion

11.5.3 Reduktion von Dithiolanen mit Raney-Nickel

XII. Umlagerungen und pericyclische Reaktionen

12.1 Vorbemerkungen

12.2 Umlagerungen bei Carbenium-Ionen

12.2.1 Hydrid-Verschiebungen

12.2.2 Wagner-Meerwein-Umlagerungen

12.2.3 Pinakol-Pinakolon-Umlagerung

12.2.4 Benzilsäure-Umlagerung

12.3 Die Cope-Umlagerung

12.4 Claisen-Umlagerung

12.5 Die Beckmann-Umlagerung

12.6 Diels-Alder-Cycloaddition

12.6.1 Mechanismus

12.6.2 Orbitalbetrachtungen

XIII. Synthese von Biopolymeren

13.1 Peptide

13.2 Oligo- und Polysaccharide

13.3 Nukleinsäuren (DNA/RNA)