

Leseauftrag:

Organikum (24. Auflage): Kapitel D6  
Brückner (3. Auflage): Kapitel 17

Leseempfehlung:

Carey, Sundberg (4. engl. Auflage): Band B, Kapitel 12  
P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 20  
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 23

Entschlüsseln Sie die Bedeutung der folgenden Abkürzungen:

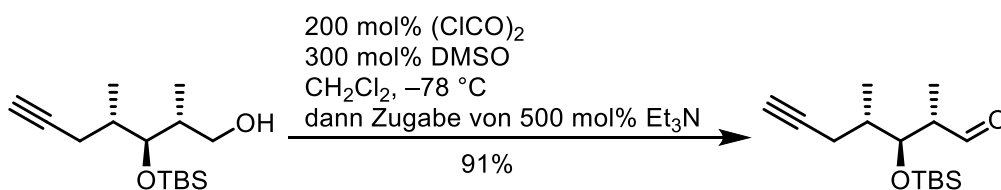
|     |     |       |     |
|-----|-----|-------|-----|
| DDQ | CAN | Alloc | PMB |
| PDC | PCC | TEMPO | PMP |
| NMO | DMP | TPAP  | PNB |

## 12. Oxidationen

Wiederholen Sie die Bestimmung von Oxidationszahlen in organischen Verbindungen (Brückner, 3. Auflage Kap. 17.1). Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichungen. Formulieren Sie die Redoxteilgleichungen und schlagen Sie sinnvolle Mechanismen vor.

### 12.1. Oxidationen von Alkoholen

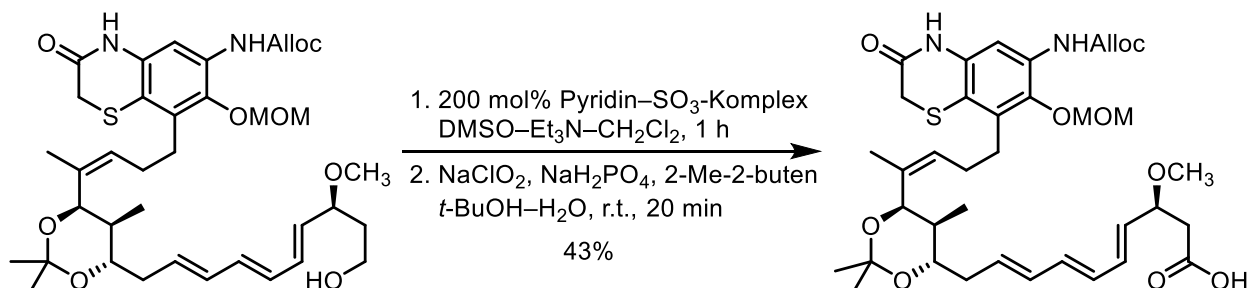
#### 12.1.1. Die SWERN Oxidation



J. A. Marshall, N. D. Adams *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 733.

Methode: K. Omura, D. Swern *Tetrahedron* **1978**, 34, 1651.

#### 12.1.2. Die PARIKH-DOERING-Oxidation

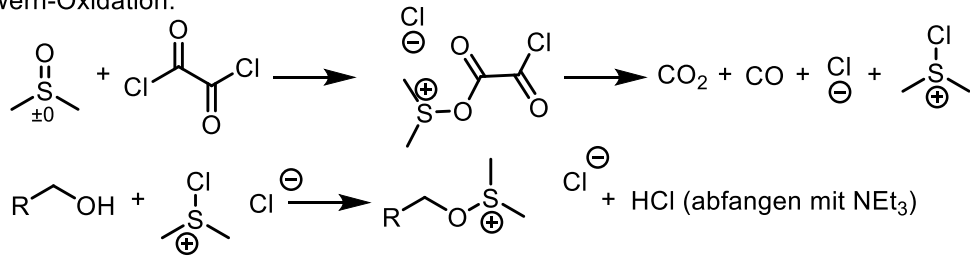


A. B. Smith, Z. Wan *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3738.

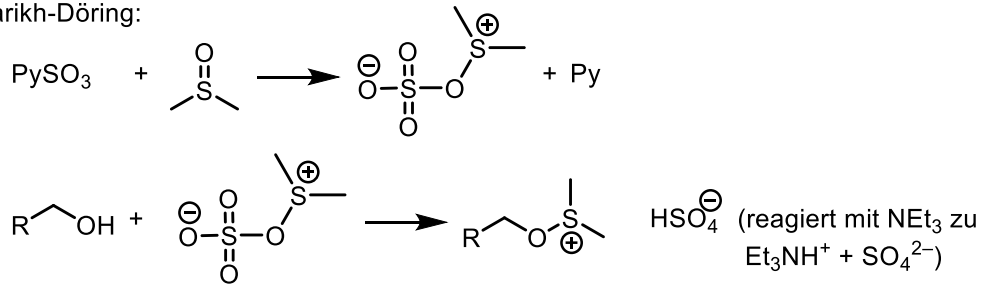
Methode: J. R. Parikh, W. v. E. Doering *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5505.

Mechanismen:

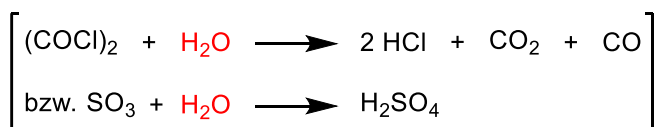
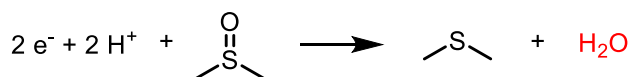
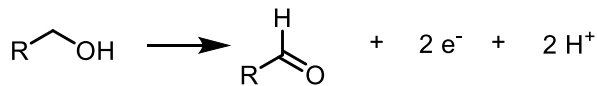
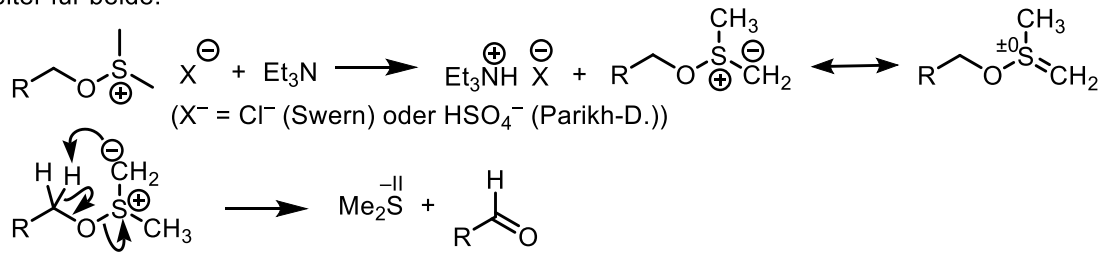
Swern-Oxidation:



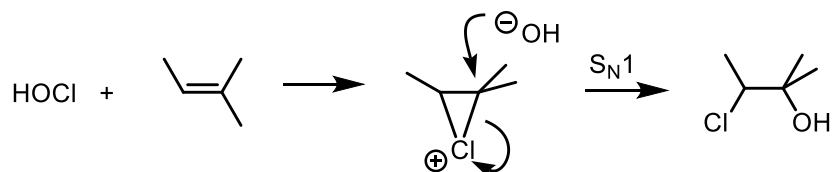
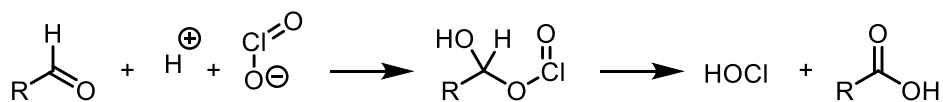
Parikh-Döring:



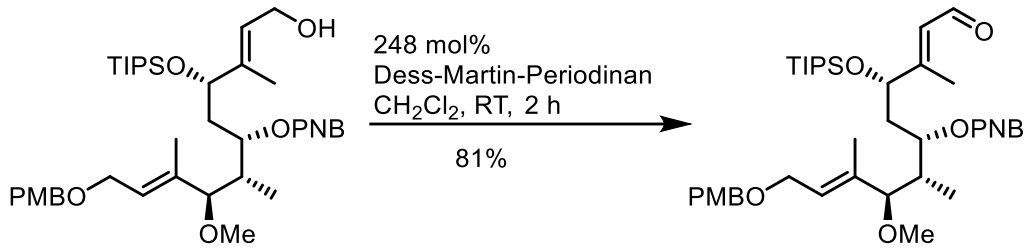
weiter für beide:



Mechanismus 2. Schritt:



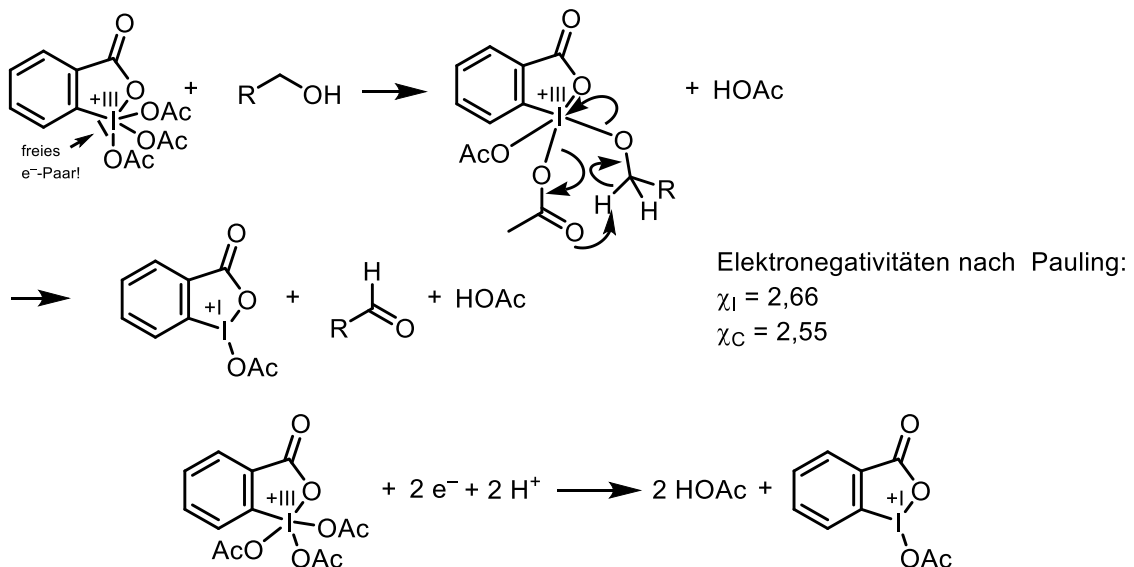
12.1.3. Die DESS-MARTIN Oxidation



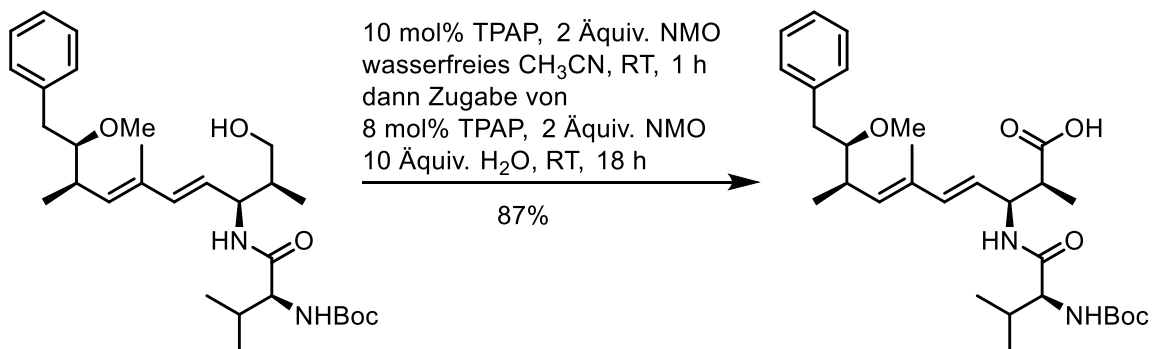
Y. Jiang, J. Hong, S. D. Burke *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1445.

Methode: D. B. Dess, J. C. Martin *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.

Mechanismus:

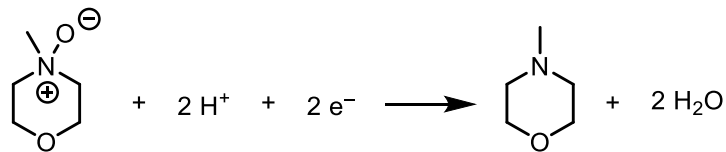
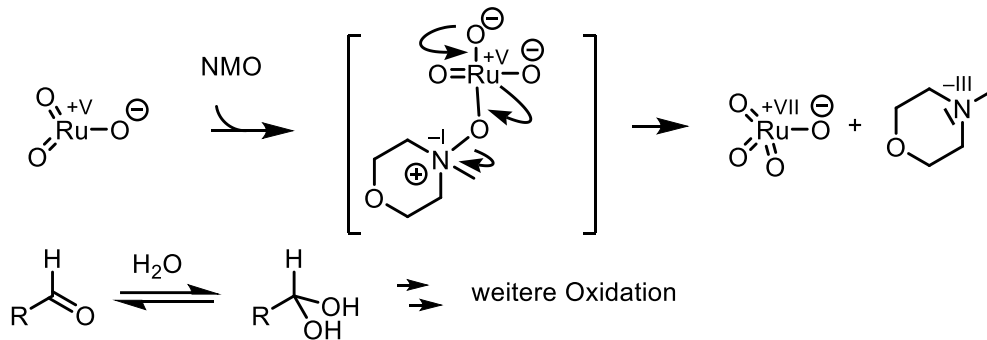
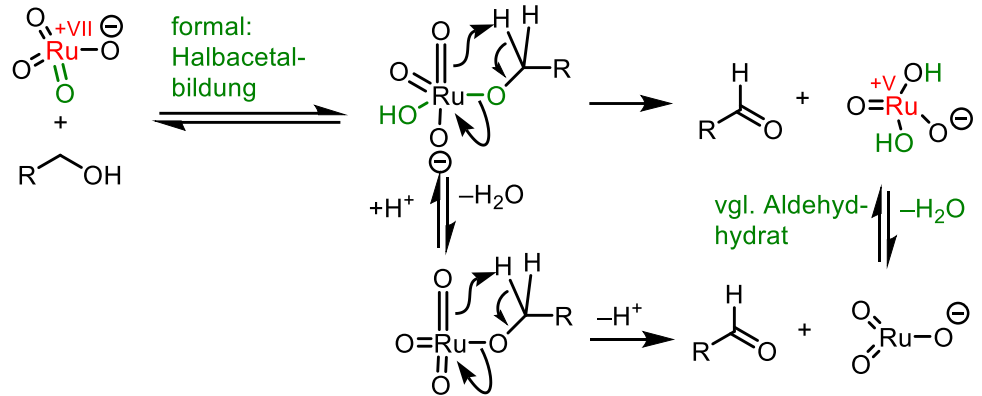


12.1.4. Die TPAP/NMO-Oxidation

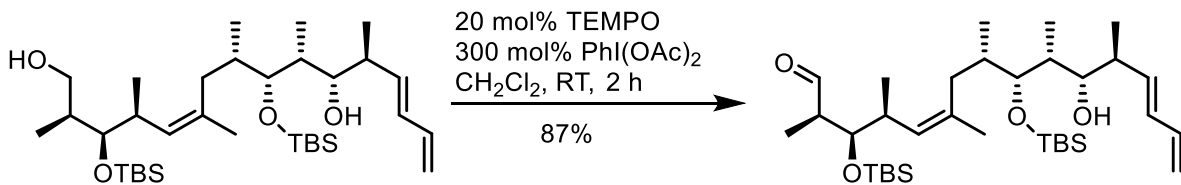


T. Hu, J. S. Panek *J. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11368.

Methode: S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden *Synthesis* **1994**, 639.

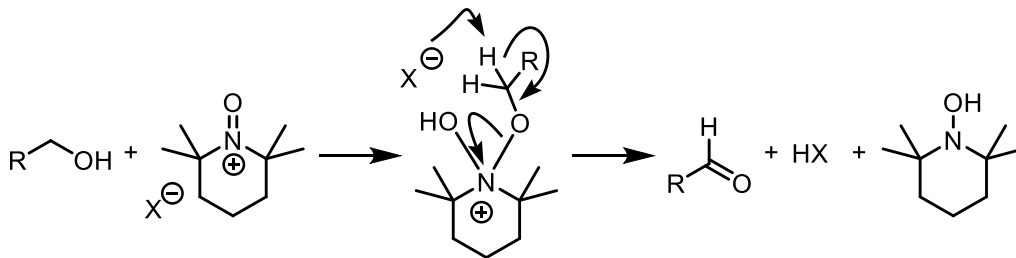


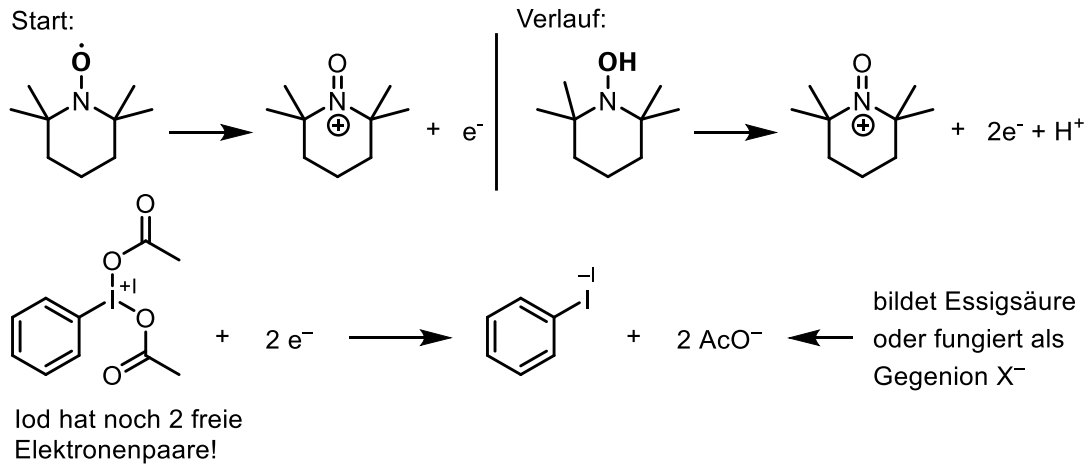
### 12.1.5. Die TEMPO-Oxidation



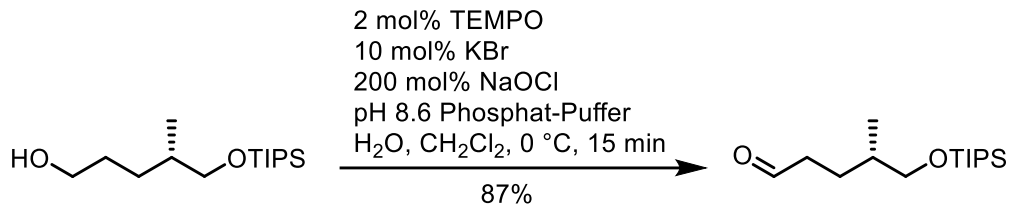
I. Paterson *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9535.

Übersichtsartikel: E. A. J. d. Nooy, A. C. Besemer, H. v. Bakkum *Synthesis* **1996**, 1153.





12.1.6.



A. Fettes, E. M. Carreira *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9274.

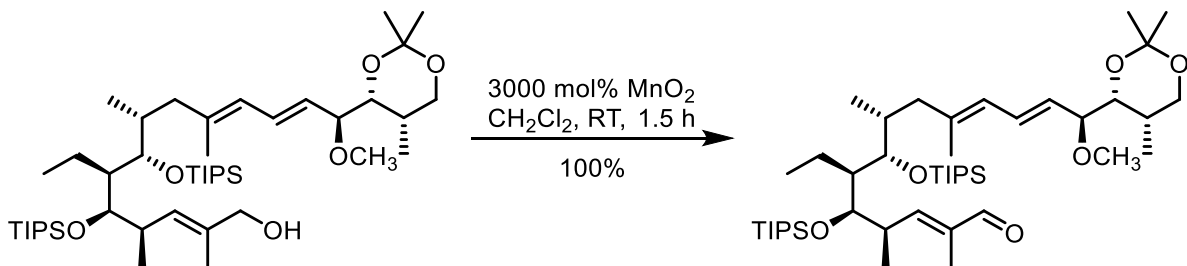
Methode: P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2559.

Mechanismus: KBr zugesetzt zum Gegenionenaustausch (bessere Löslichkeit)



H<sup>+</sup> vom Phosphatpuffer

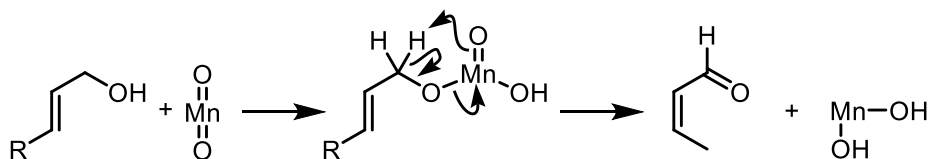
12.1.7. Die MnO<sub>2</sub>-Oxidation von Allylalkoholen



K. Toshima *et al.* *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1708.

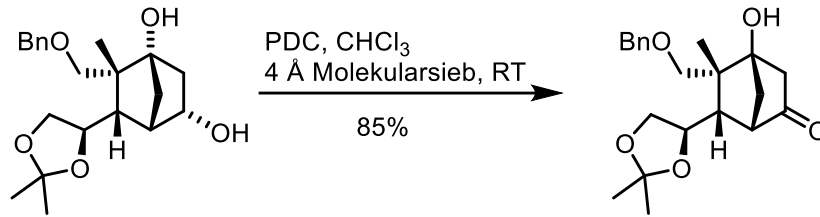
Methode: R. J. Gritter, T. J. Wallace *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1051..

Mechanismus:



12.1.8. Oxidation mit Cr (VI)

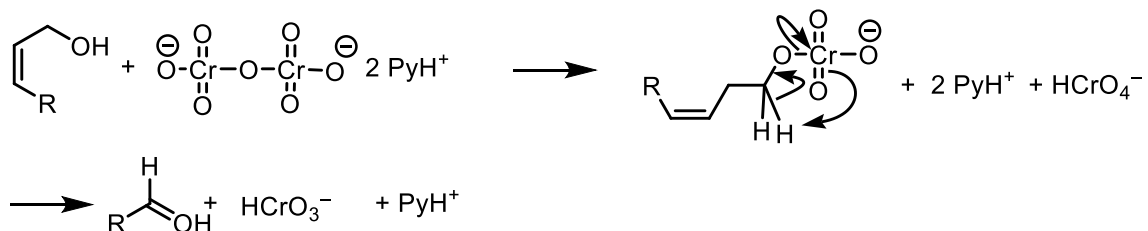
Anmerkung: Chromsäure und ihre Verbindungen sollten wegen ihrer Giftigkeit und der Entsorgungsproblematik wann immer möglich durch andere Reagenzien ersetzt werden.



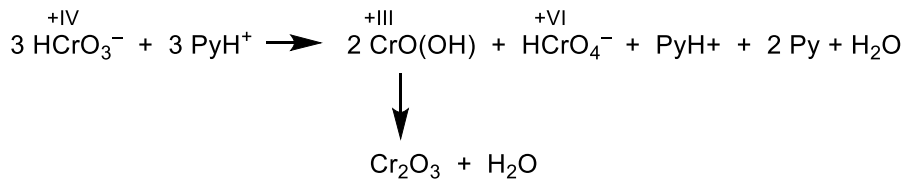
H. Miyaoka, T. Baba, H. Mitone, Y. Yamada *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 9233.

Methode: J. C. Collins, W. W. Hess, F. J. Frank *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3363.

Mechanismus:

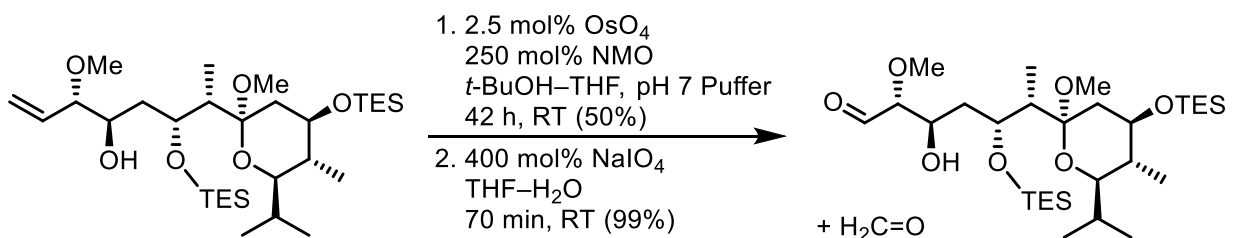


HCrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: radikalische Reaktionen oder Disproportionierung:



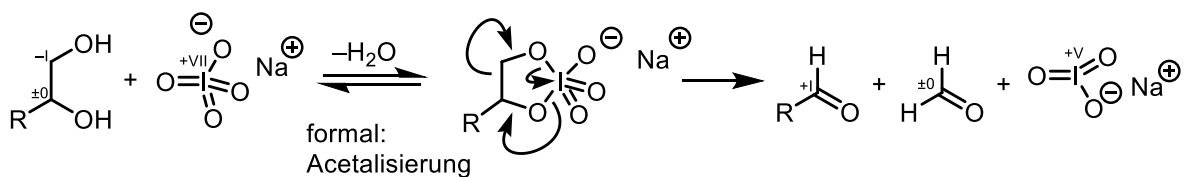
**12.2. Oxidative Spaltung von C=C Doppelbindungen**

12.2.1. Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichung und formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion. Es handelt sich um eine LEMIEUX-JOHNSON-Oxidation.



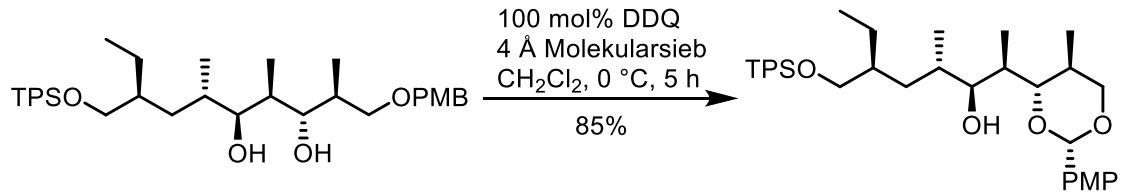
J. A. Marshall, N. D. Adams *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 733.

Mechanismus: erster Schritt: Dihydroxylierung, dann ox. Diolspaltung



**12.3. Oxidative Spaltung von Ethern**

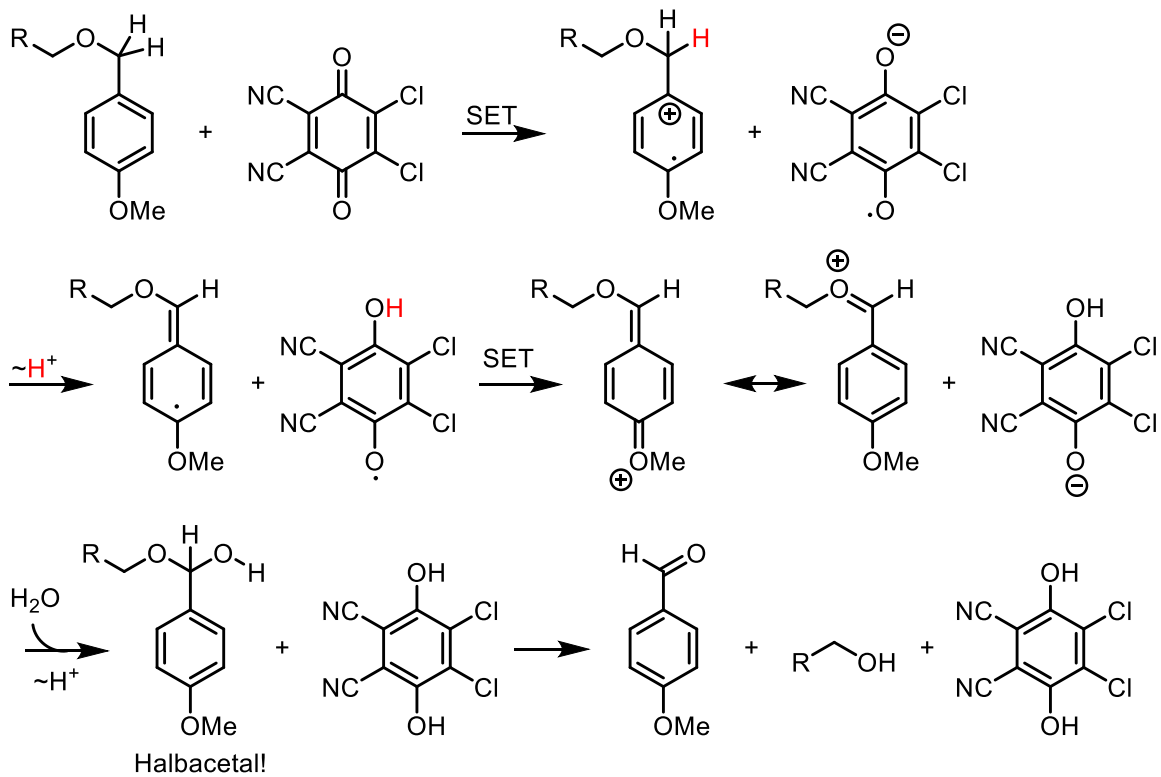
12.3.1. Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichung und schlagen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus vor. Welche Auswirkung hätte der Zusatz von Wasser (kein Molekularsieb)?



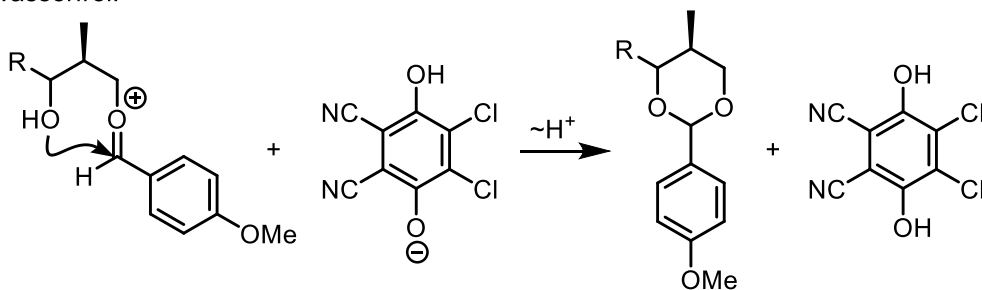
L. A. Paquette, M. Duan, I. Konetzki, C. Kempmann *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4257.

Methode: Y. Oikawa, T. Yoshioka, O. Yonemitsu *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 889.

Mechanismus:



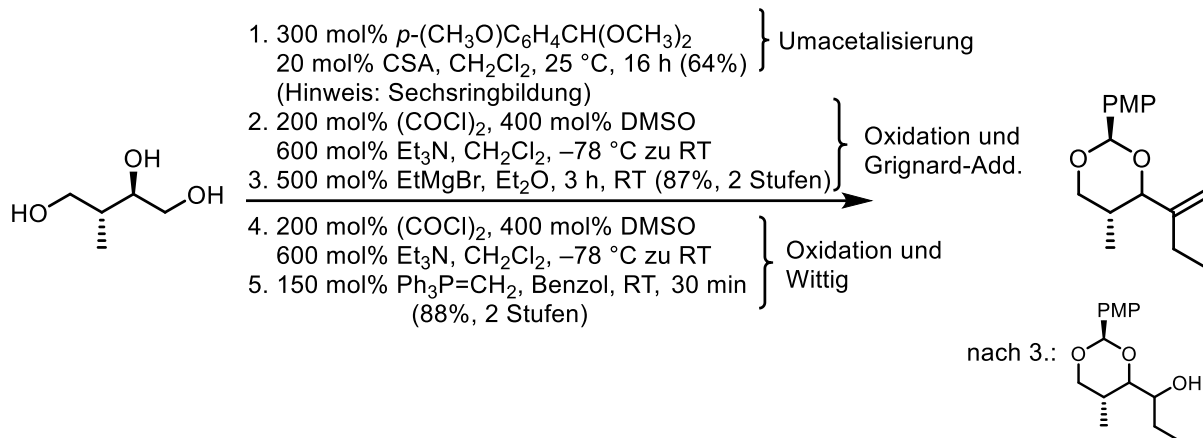
wasserfrei:



Analoger Mechanismus mit CAN als ein-Elektron-Akzeptor ( $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ )

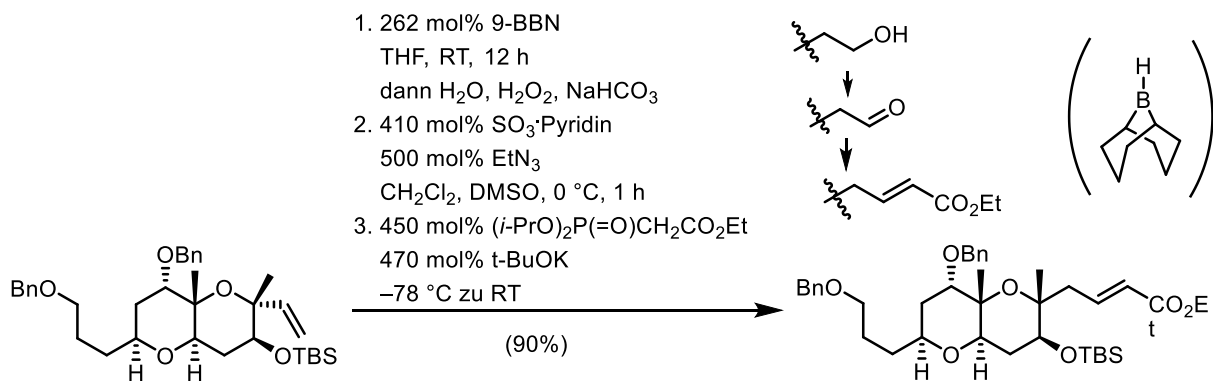
12.4. Reaktionssequenzen

12.4.1.



K. Toshima, T. Jyojima, N. Katohono, M. Nakata, S. Matsumura *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1708.

12.4.2.



H. Fuwa, N. Kainuma, K. Tachibana, M. Sasaki *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14983.