

Leseauftrag:
Organikum (24. Auflage): Kapitel D7.1
Brückner (3. Auflage): Kapitel 6,7,8,9

Leseempfehlung:
Carey, Sundberg (4. engl. Aufl.): Band A, Kapitel 8
P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 17, 18,19
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 10, 12

Entschlüsseln Sie die Bedeutung der folgenden Abkürzungen:

DCC	DMAP	CDI	PPTS
Boc	Tr	Ms	Piv
HOBt	CSA	PMP	PMB

7. Reaktion von Carbonylverbindungen mit Heteroatom-Nucleophilen

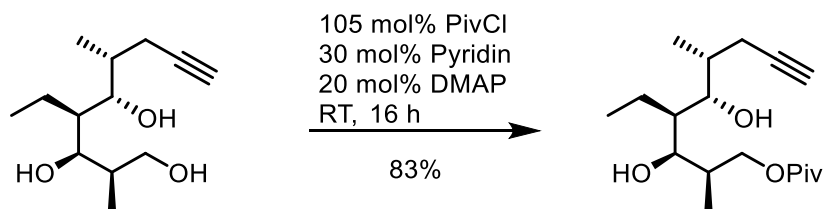
Die Mechanismen für die Veresterung, Acetalbildung, Hydratbildung und die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Stickstoff-Nucleophilen wurden im Modul OC I besprochen. Gehen Sie sicher, dass Sie die entsprechenden Mechanismen sicher formulieren können.

7.1. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

7.1.1. Veresterung

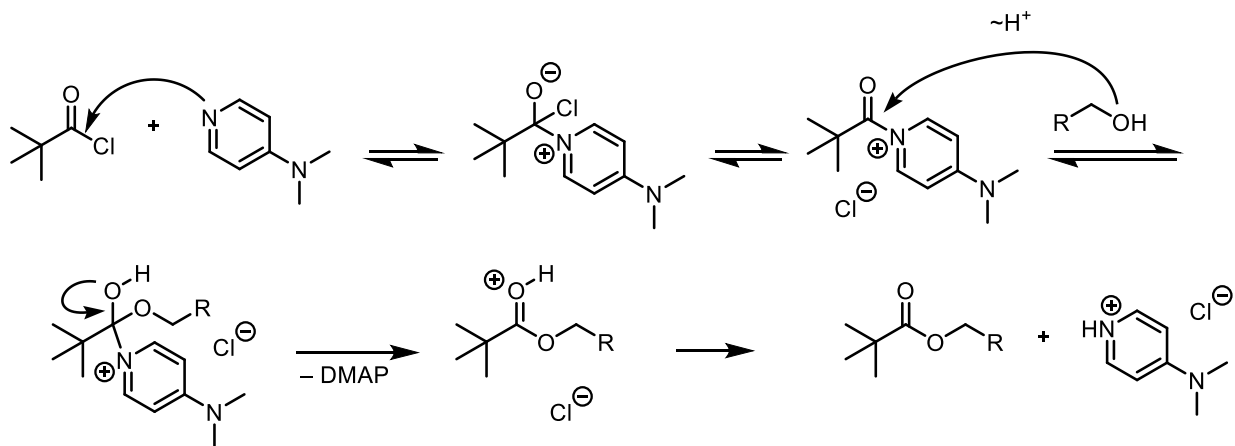
Wiederholen Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung am Beispiel der Reaktion von Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure) in Methanol als Lösungsmittel in Gegenwart eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. (Warum verwendet man nicht 1 N Salzsäure?)

7.1.1.1

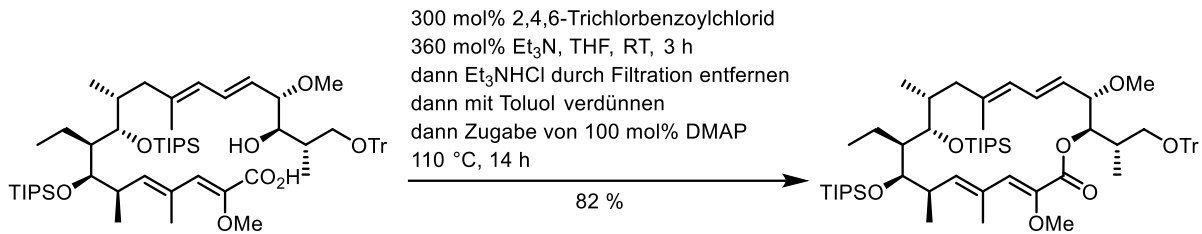


K. Toshima, T. Jyojima, N. Miyamoto, M. Kathono, M. Nakata, S. Matsumura *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1708.

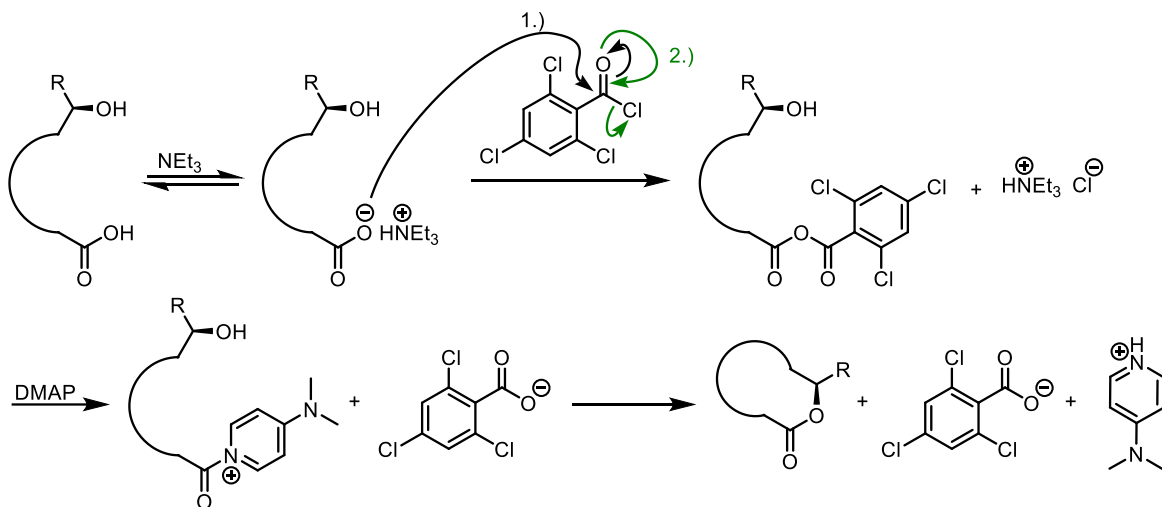
Mechanismus:



7.1.1.2



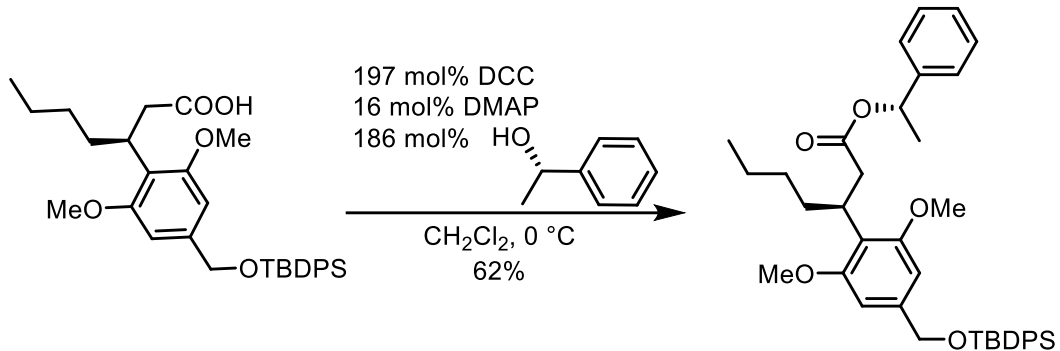
Mechanismus: (Yamaguchi-Makrolactonisierung)



Anwendung: K. Toshima, T. Jyojima, N. Miyamoto, M. Kathono, M. Nakata, S. Matsumura *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1708.

Methode: J. Inaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1989.

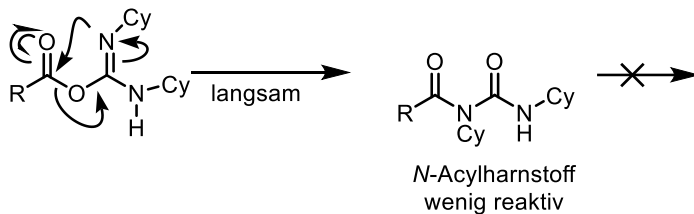
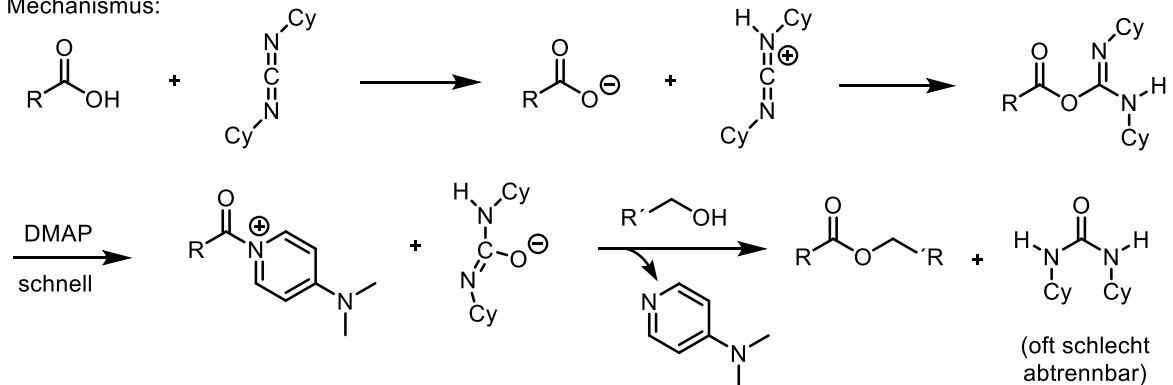
7.1.1.3



Anwendung: T. R. Hoye, P. E. Humpal, B. Moon *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4982.

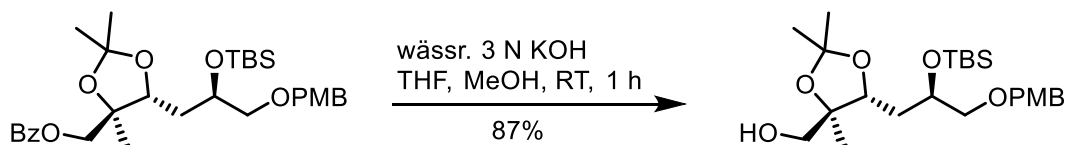
Methode: B. Neises, W. Steglich *Angew. Chem.* **1978**, 90, 556.

Mechanismus:



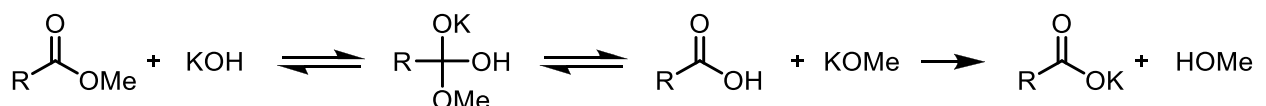
7.1.2. Esterspaltung

7.1.2.1

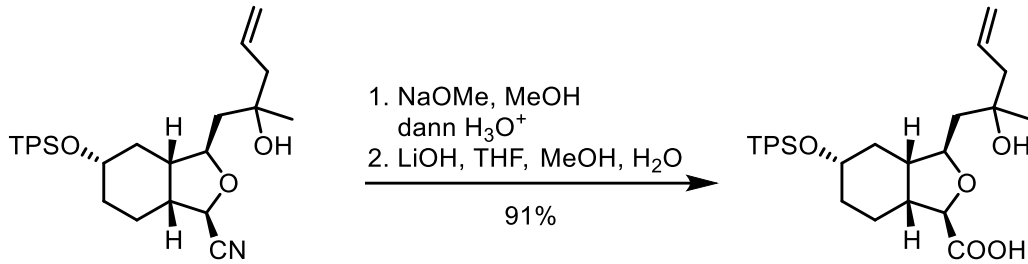


K. Miyashita, M. Ikejiri, H. Kawasaki, S. Maemura, T. Imanishi *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8238.

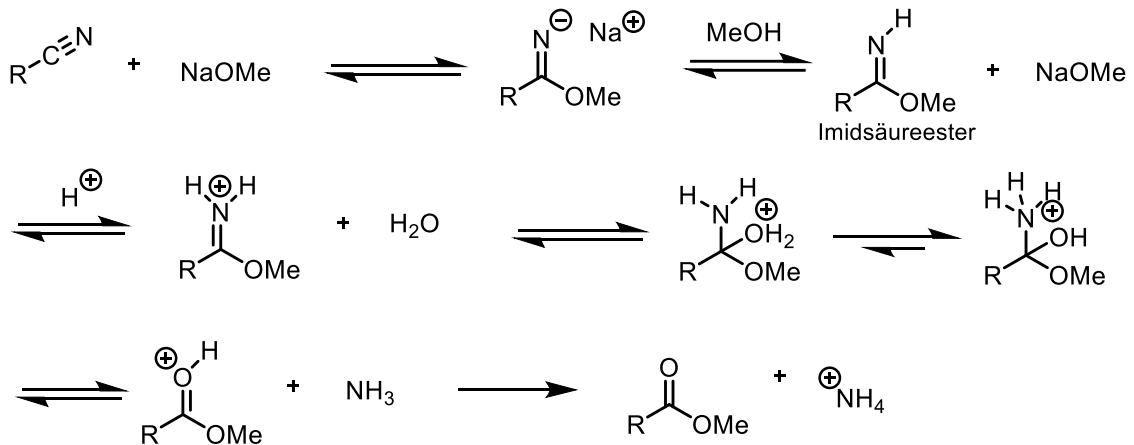
Mechanismus:



7.1.2.2



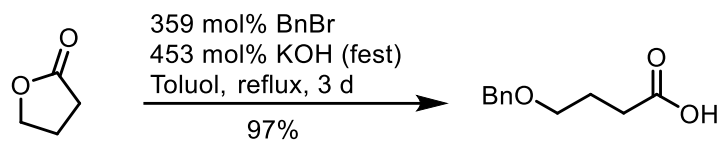
Mechanismus:



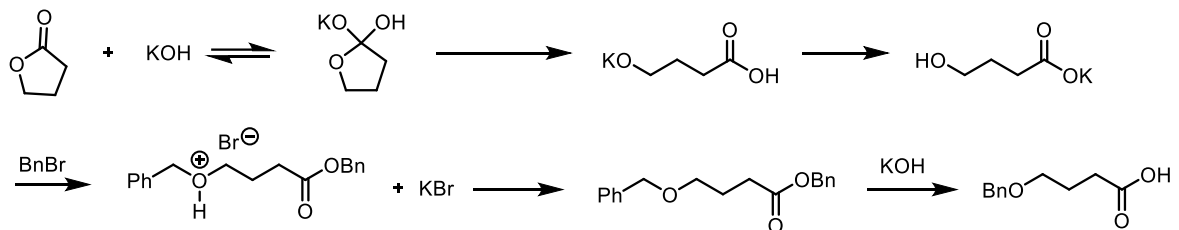
schwächste Base wird abgespalten
 $\text{pK}_\text{B}: \text{NH}_3 < \text{HO}^- < \text{MeO}^-$

P. Bernadelli, O. M. Moradei, D. Friedrich, J. Yang, F. Gallou, B. P. Dyck, R. W. Doskotch, T. Lange, L. A. Paquette *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9021.

7.1.2.3

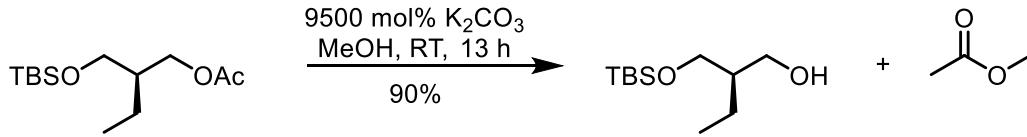


Mechanismus:

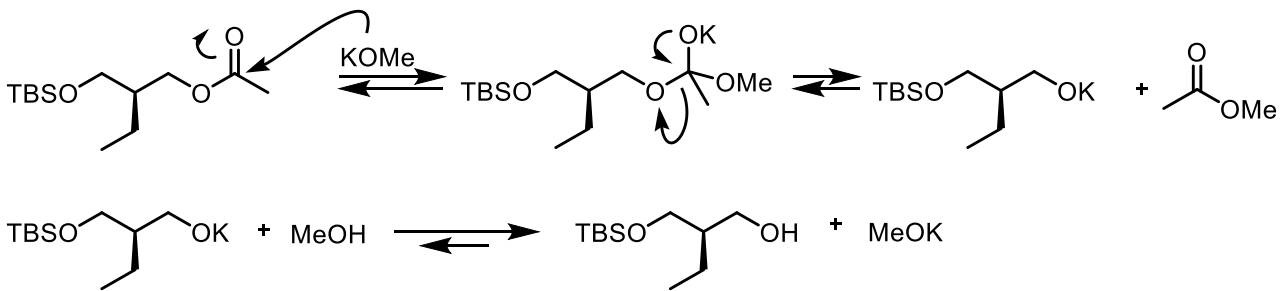
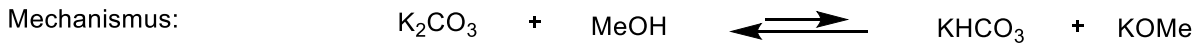


J. A. Lafontaine, D. P. Provencal, C. Gardelli, J. W. Leahy *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4215.

7.1.3. Umesterung



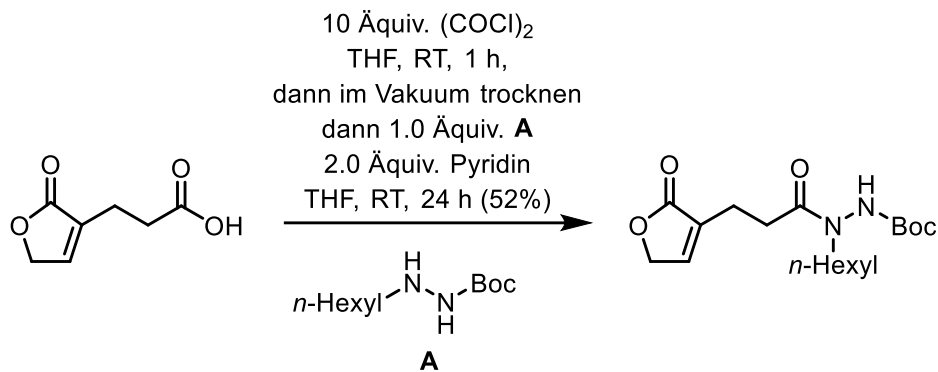
K. Toshima, T. Jyojima, N. Miyamoto, M. Kathono, M. Nakata, S. Matsumura *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1708.



GG-Verschiebung durch Überschuss Methanol

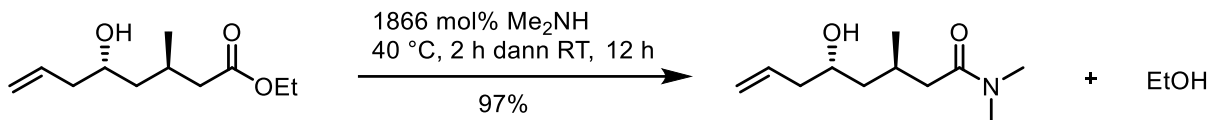
7.1.4. Amidbildung

7.1.4.1

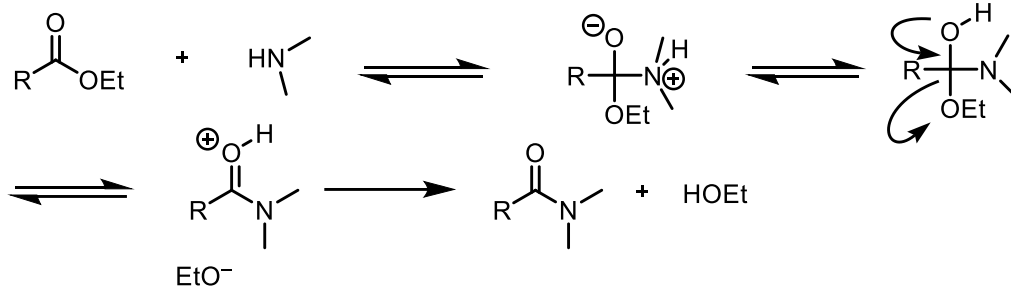


R. Tello-Aburto, A. N. Lucero, S. Rogelj *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6266.

7.1.4.2



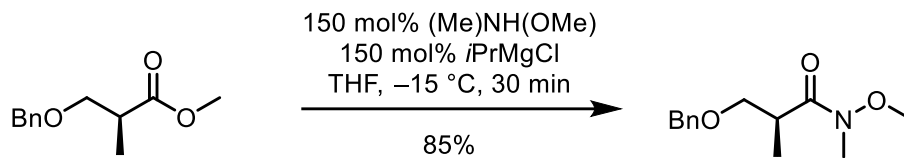
Mechanismus:



EtO⁻
schwächste Base wird abgespalten

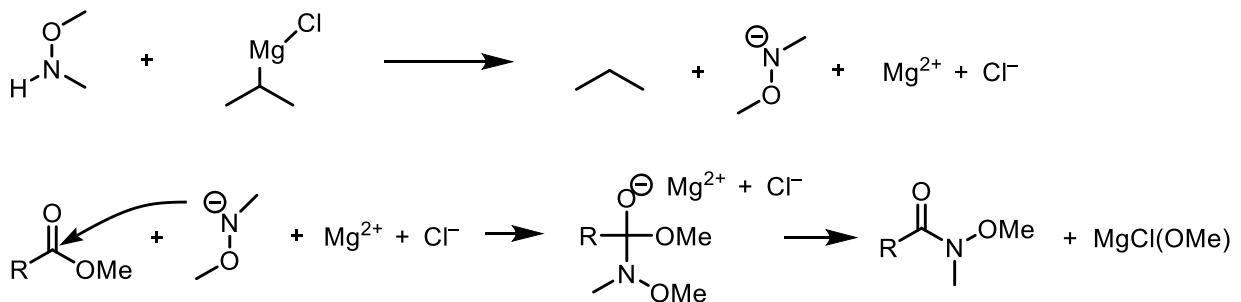
A. Ahmed, E. K. Hoegenhauer, V. S. Enev, M. Hanbauer, H. Kaehlig, E. Öhler, J. Mulzer *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3026.

7.1.4.3

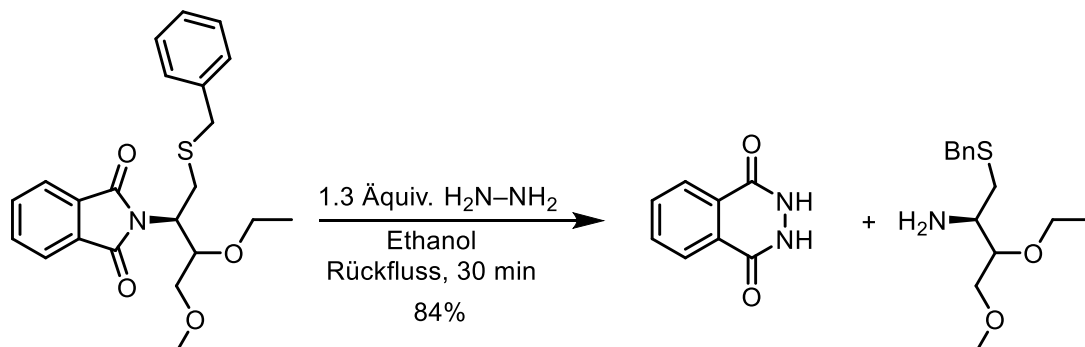


I. Paterson, G. J. Florence, K. Gerlach, J. P. Scott, N. Sereinig *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9535.

Mechanismus:



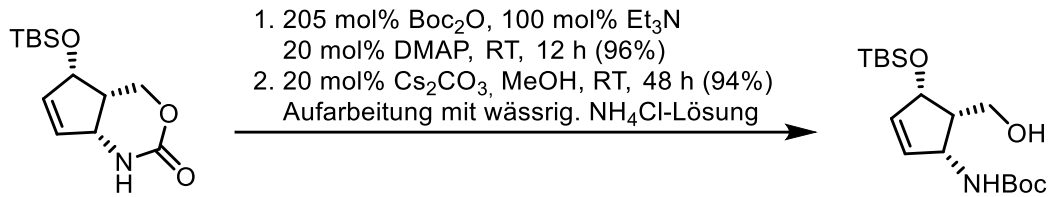
7.1.4.4 Zweiter Teilschritt der Gabriel-Synthese



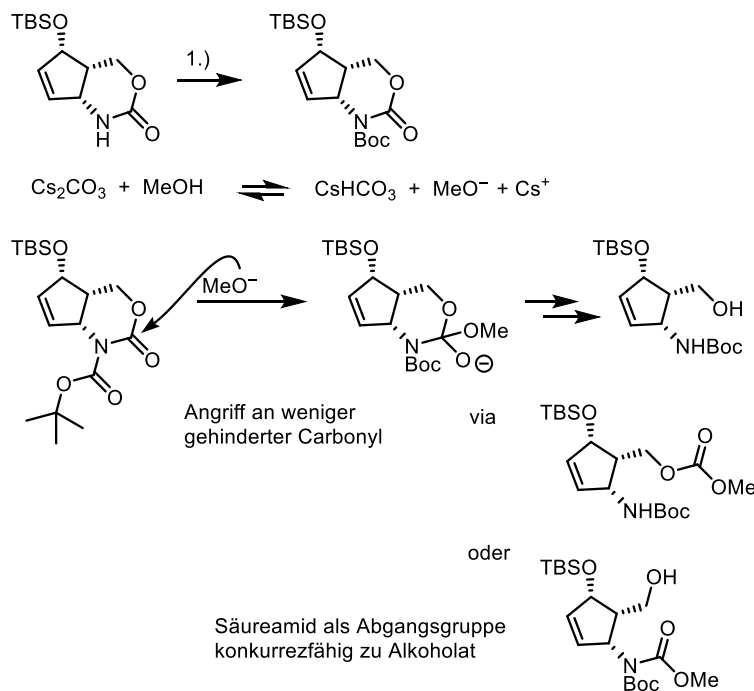
K. Balenovic, N. Bregant, D. Cerar, D. Fles, I. Jambresic, *J. Org. Chem.*, **1953**, *18*, 297.

7.2. Kohensäurederivate (Het-C(=O)-Het') und Heterocumulene (Het=C=Het')

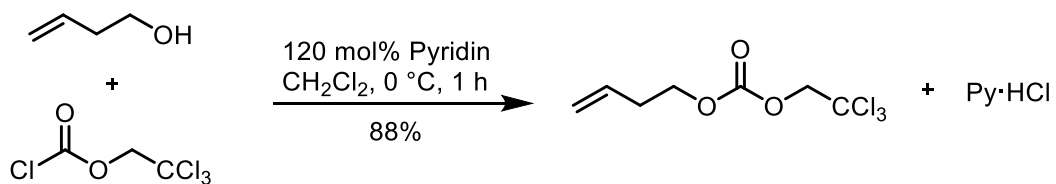
7.2.1.



M. T. Crimmins, E. A. Tabet *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4012.



7.2.2.



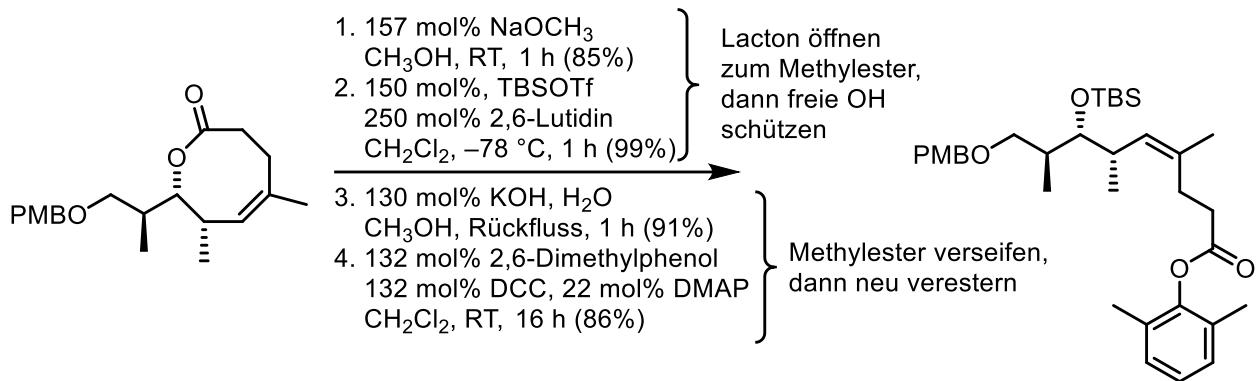
B. M. Trost, J. L. Gunzner *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9449.

7.2.3. In alten Flaschen mit Phenylisocyanat finden Sie häufig Kristalle abgesetzt. Um welche Verbindung handelt es sich und wie erklären Sie deren Entstehung?

N,N'-Diphenylharnstoff aus: Phenylisocyanat + H₂O → Phenylcarbaminsäure → Decarboxylierung → Anilin, Anilin + Phenylisocyanat → *N,N'*-Diphenylharnstoff

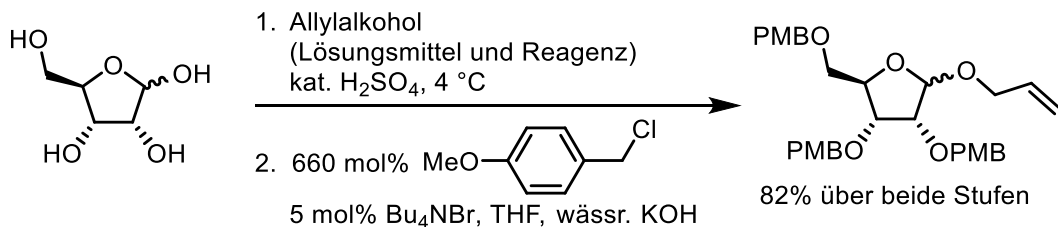
7.3. Reaktionssequenzen

7.3.1.



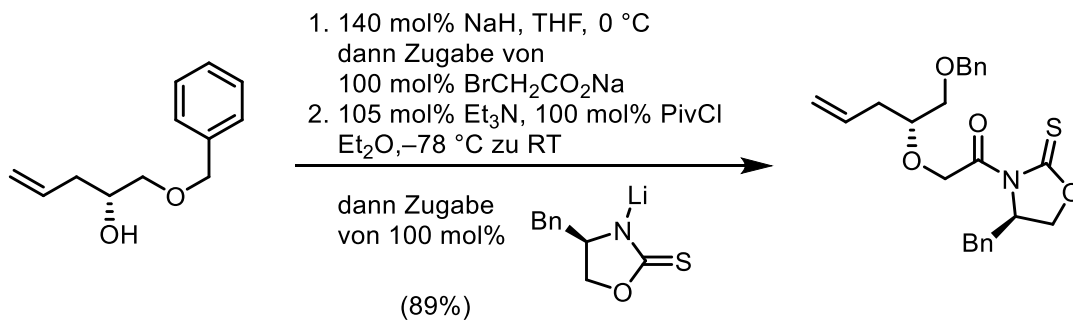
M. Lautens, J. T. Colucci, S. Hiebert, N. D. Smith, G. Bouchain *Org. Lett.* **2002**, 4, 1879.

7.3.2.



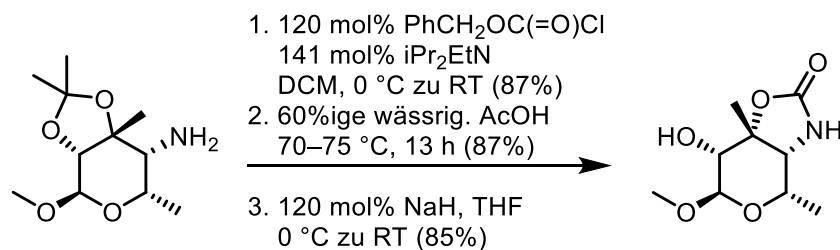
T. Wakabayashi, K. Mori, S. Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1372.

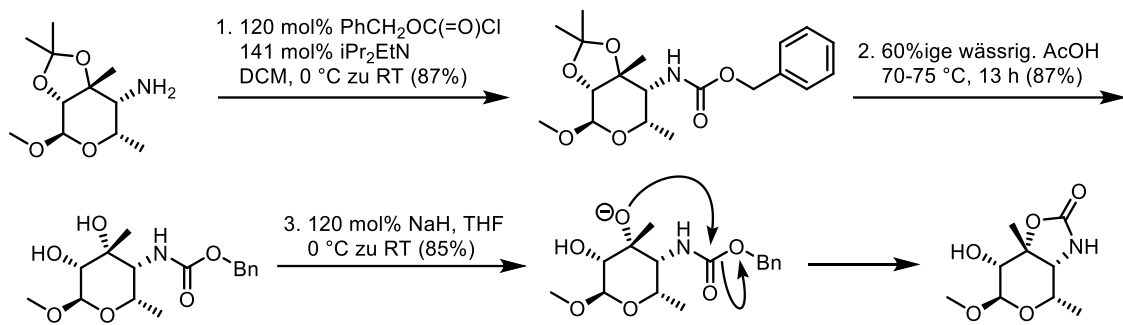
7.3.3.



M. T. Crimmins, E. A. Tabet *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5473.

7.3.4.





B. M. Trost, J. L. Gunzner *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9449.

-Ende-