Übungen Organische Chemie II (10)

Aufgabe 10.1

Formulieren Sie einen plausiblen Mechanismus für die folgende Umsetzung (intramolekulare Halbacetalbildung, gefolgt von Vollacetalbildung mit externem Alkohol):

HO CHO
$$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{H}^+_{\text{(kat.)}}}$$
 O OCH₃

Aufgabe 10.2

Eine Alternativmethode zur Darstellung von gemischten Acetalen (2 verschiedene Alkoholreste) besteht in der säurekatalysierten Umsetzung von Enolethern (= Vinylether) mit Alkoholen.

Dihydropyran

(2,3-Dihydro-4H-pyran)

- a) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?
- b) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für diese Umsetzung!
- c) Weshalb entsteht keine Spur des isomeren 3-Butoxytetrahydropyrans?
- d) Welches Produkt erwarten Sie bei einer analogen Umsetzung eines *Ketenacetals* (z. B. 1,1-Diethoxyethen) mit Ethanol?

Aufgabe 10.3

Propanal reagiert mit 2-Methylpropan-1,3-diol in Gegenwart von Säure zu einem Gemisch von zwei diastereoisomeren cyclischen Acetalen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander befinden.

- a) Wie sehen die Strukturen aus?
- b) Welches Isomer wird bevorzugt gebildet?

Aufgabe 10.4

Formulieren Sie einen plausiblen Mechanismus für folgende zweistufige Eintopfreaktion (Bildung eines α -Aminonitrils via Iminiumchemie). In einer möglichen Folgereaktion kann die Nitrilgruppe zur Carboxygruppe hydrolysiert werden. Auf dieser Sequenz beruht eine wichtige Aminosäuresynthese.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

Aufgabe 10.5

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen?

Br
$$\frac{1. \text{ Mg, Et}_2O}{2. \text{ Aceton}}$$

$$3. \text{ H}_3O^+$$

$$\frac{1. \text{ Mg, Et}_2O}{2. \text{ Cyclopentanon}}$$

$$3. \text{ H}_3O^+$$

$$B$$

Aufgabe 10.6

Aus 6-Bromhexan-2-on soll eine *Grignard*-Verbindung hergestellt und diese anschliessend mit Acetaldehyd (Ethanal) umgesetzt werden.

Warum lässt sich diese Reaktion nicht reibungslos in der üblichen Weise als Eintopfreaktion durchführen (Zugabe von Mg-Spänen zu einer Lösung von 6-Bromhexan-2-on in Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF), dann - nach Bildung der Organomagnesiumverbindung - Versetzen mit Acetaldehyd)? Worin besteht das Problem?

Wie kann das Problem mit Hilfe von Schutzgruppentechnik gelöst werden? Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Aufgabe 10.7

Welche Carbonylkomponenten benötigen Sie, um aus Phenylmagnesiumbromid die folgenden Alkohole herzustellen?

Aufgabe 10.8

Wiederholungsaufgabe zu bisher behandelten Synthesemethoden.

Ergänzen Sie das obige Reaktionsschema mit den fehlenden Produkten (A - E), Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen (a, b). Es wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. die Stereochemie.

Übertragen Sie darüber hinaus das Ausgangsmolekül 1 in die *Fischer*-Projektion. Ist E chiral (etwas anspruchsvollere Frage)?

N.b. Py = Pyridin; 1,4-Dioxan = 1,4-Dioxacyclohexan = LM.