

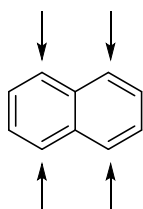
Lernhilfe ACOCII

Autor: Sven Papidocha (psven@student.ethz.ch)

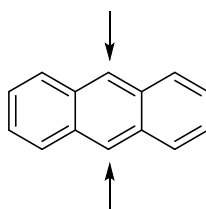
Datum: 13.06.2019

Elektrophile arom. Substitution: Spezielle Regioselektivität

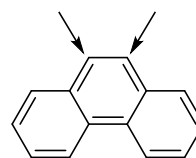
Die folgende Übersicht soll die Regioselektivität bei elektrophilen aromatischen Substitutionen von polyzyklischen Aromaten und Heteroaromaten zusammenfassen. Die Pfeile markieren die Positionen, an denen die Substitution hauptsächlich stattfindet.



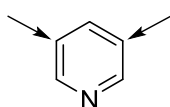
Naphthalin



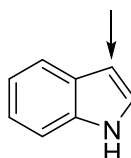
Anthracen



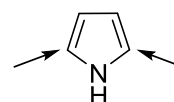
Phenanthren



Pyridin



Indol



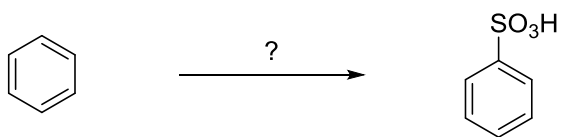
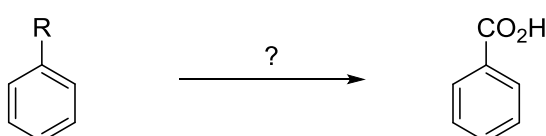
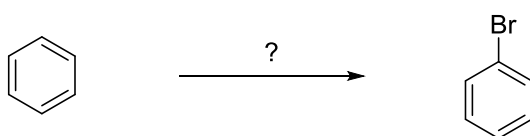
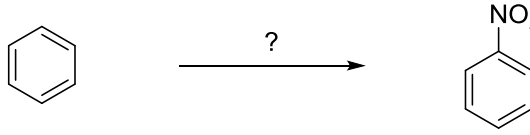
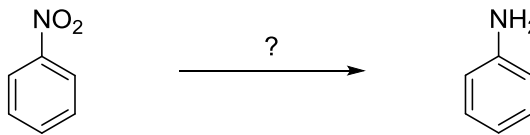
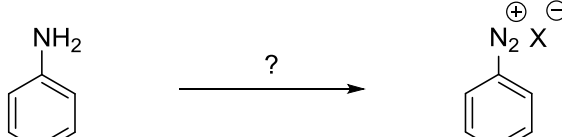
Pyrrol

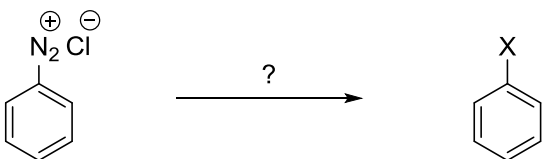
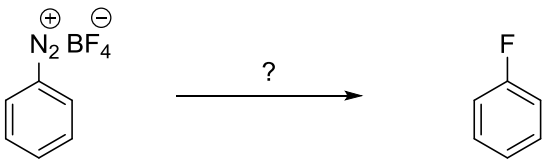
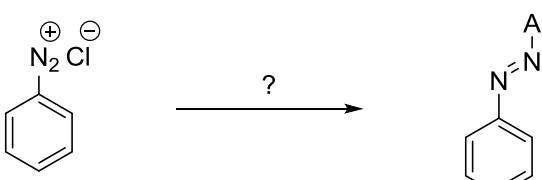
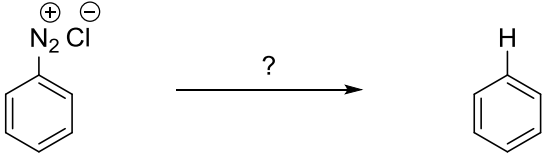
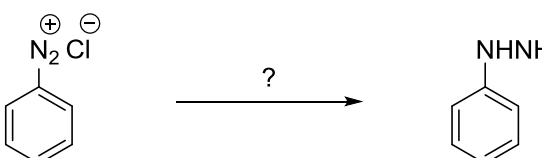
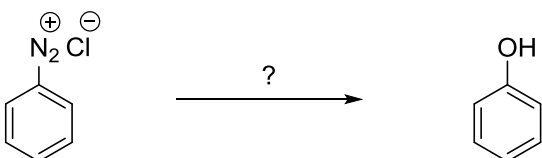
Reaktionen und Reaktionsbedingungen

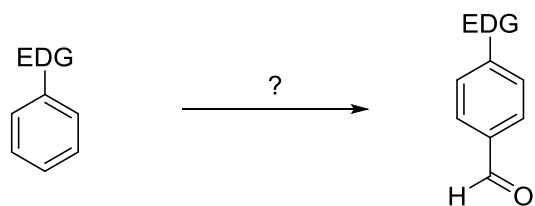
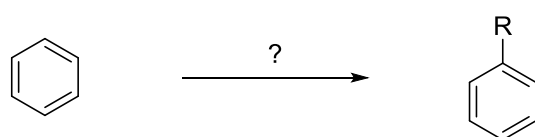
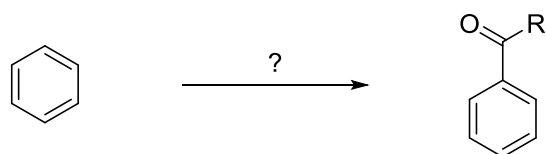
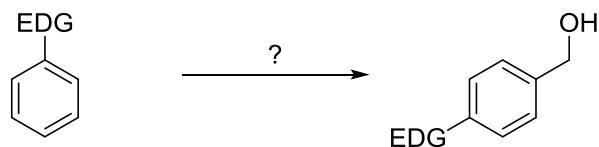
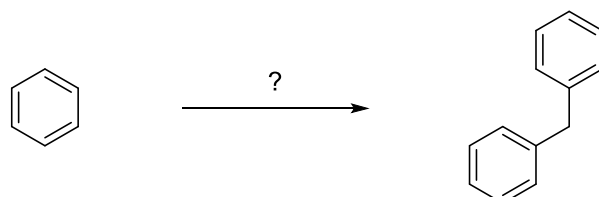
Die folgende Tabelle soll helfen, die wichtigsten Reaktionen mit ihren Reaktionsbedingungen zu erlernen. Die Sammlung an Reaktionen ist aber nicht vollständig. Es wurden vor allem Reaktionen ausgewählt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Prüfung in ACOCII vorkommen. Für die Unterthemen "nucleophile Substitution" und "β-Eliminierung" ist es nur

sehr beschränkt sinnvoll, klar definierte Reaktionsbedingungen an dieser Stelle aufzulisten. Hier lohnt es sich vielmehr relevante Nucleophile, Abgangsgruppen und Basen zu lernen. Diese Unterthemen wurden deshalb nicht resp. eingeschränkt in die Tabelle miteinbezogen.

Weiterhin würde ich empfehlen, die Reaktionsbedingungen wirklich nur in der kurzen Form, wie hier angegeben, zu lernen. Ich erwarte nicht, dass die Angabe von Lösungsmitteln oder Temperaturen zusätzliche Punkte an der Prüfung gibt (siehe vergangene ACOCII Prüfungen).

<u>Elektrophile arom. Substitution</u>	<u>Bedingungen</u>
<p>Sulfonierung</p> 	<p>$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_3$</p>
<p>Oxidation von Alkylsubstituenten</p>  <p>R: primärer oder sekundärer Alkylsubst.</p>	<p>KMnO_4</p>
<p>Bromierung</p> 	<p>Br_2, Fe</p>
<p>Nitrierung</p> 	<p>$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$</p>
<p>Reduktion von Nitrogruppe</p> 	<p>i) Fe, HCl ii) NaOH</p>
<p>Oxidation zum Diazoniumsalz</p>  <p>$\text{X} = \text{Cl}, \text{BF}_4$</p>	<p>NaNO_2, HX Schiemann: $\text{X} = \text{BF}_4$ Sonst: $\text{X} = \text{Cl}$</p>

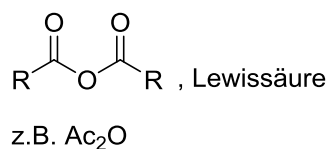
<u>Elektrophile arom. Substitution</u>	<u>Bedingungen</u>
<p>Sandmeyer-Reaktion</p>  <p>X = Cl, Br, CN, I</p>	<p>CuX falls X = Cl, Br, CN</p> <p>oder KX, ΔT falls X = I</p>
<p>Schiemann-Reaktion</p> 	<p>ΔT</p>
<p>Diazokupplung</p> 	<p>Ar = elektronenreicher Aromat</p>
<p>Reduktion zu ArH</p> 	<p>EtOH</p>
<p>Reduktion zum Arylhydrazin</p> 	<p>i) Na₂SO₃ ii) H₂O, HCl</p>
<p>Verkochen zum Phenol</p> 	<p>H₂O, H₂SO₄ ΔT</p>

Elektrophile arom. Substitution*Aromatischen Aldehyd: Immer: **Reaktionsmerkmale können!*****Vilsmeier-Haack Formylierung****Friedel-Crafts-Alkylierung****Friedel-Crafts-Acylierung****Hydroxyalkylierung****Hydroxyalkylierung im Sauren****Bedingungen**POCl₃, DMF

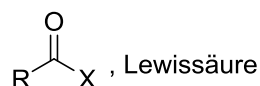
R-X, Lewisäure

R = Alkylsubstituent

X = Cl, Br, I

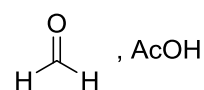
Lewisäure z.B.: BF₃, AlCl₃

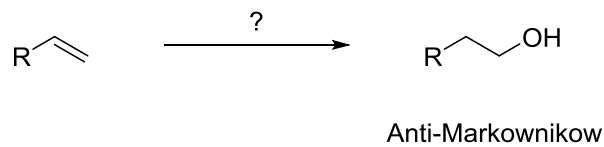
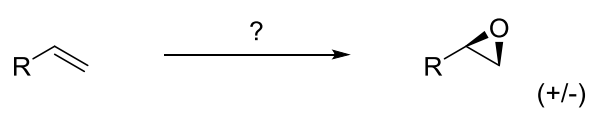
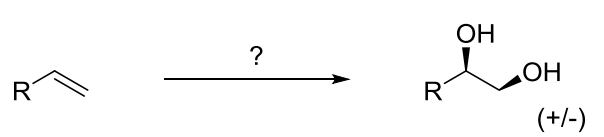
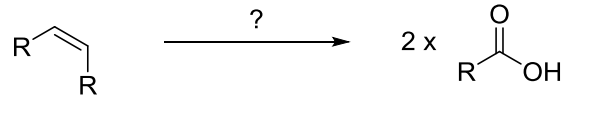
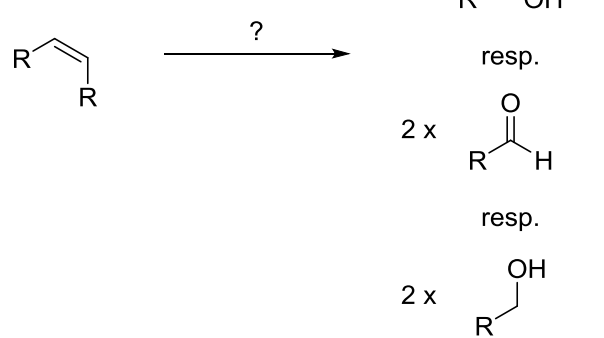
oder



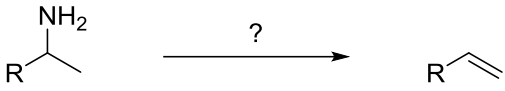
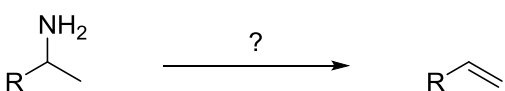
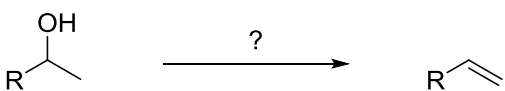
R = Alkylsubstituent

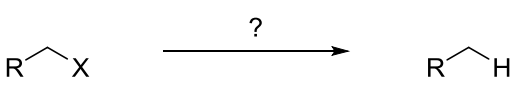
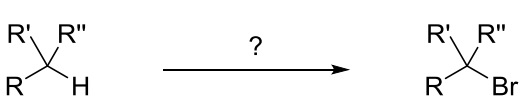
X = Cl, Br, I

Lewisäure z.B.: BF₃, AlCl₃

<u>Elektrophile Addition</u>	<u>Bedingungen</u>
<p>Hydroborierung+Oxidation</p> <p>  </p>	<p>i) BH_3 ii) H_2O_2, NaOH</p> <p>Sterisch gehinderte Borane: 9-BBN, Disiamylboran</p> <p>Beachte: Regioselektiv</p>
<p>Epoxidierung</p> <p>  </p>	<p>mCPBA</p>
<p>cis-Dihydroxylierung</p> <p>  </p>	<p>OsO_4, NMO oder OsO_4, H_2S oder KMnO_4, KOH</p>
<p>Oxidative Spaltung</p> <p>  </p>	<p>Beachte: Stereoselektiv</p> <p>RuO_4</p>
<p>Ozonolyse</p> <p>  </p>	<p>i) O_3 ii) H_2O_2, NaOH resp. i) O_3 ii) Zn, AcOH resp. i) O_3 ii) NaBH_4</p>

<u>Elektrophile Addition</u>	<u>Bedingungen</u>
<p>Säurekat. Hydroxylierung</p> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ <p>Markownikow</p>	<p>$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>Beachte: Regioselektiv</p>
<p>Säurekat. Addition von Alkohol</p> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_3$ <p>Markownikow</p>	<p>$\text{R}'\text{OH}, \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>Beachte: Regioselektiv</p>
<p>Dihalogenierung</p> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}' \xrightarrow{\quad ? \quad} \begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}' \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array} (+/-)$ <p>$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$</p>	<p>X_2,</p> <p>nicht-nucleophiles Lösungsmittel</p> <p>Beachte: Stereoselektiv</p>
<p>Monohalogenierung</p> $\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}' \end{array} \xrightarrow{\quad ? \quad} \begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}(\text{Nu})-\text{R}' \end{array} (+/-)$ <p>$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$</p>	<p>X_2 oder NCS/NBS/NIS,</p> <p>nucleophiles Lösungsmittel (Nu): z.B. Alkohole, Amine, Thiole</p> <p>Beachte: Stereoselektiv, regioselektiv</p>

<u>Eliminierung</u>	<u>Bedingungen</u>
Hofmann-Abbau 	i) MeI ii) KOH
Cope-Eliminierung/Aminoxid-Pyrolyse 	i) H ₂ O ₂ ii) ΔT
Tschugaeff-Pyrolyse 	i) NaH ii) CS ₂ iii) MeI iv) ΔT

<u>Radikalische Reaktionen</u>	<u>Bedingungen</u>
Halogen-H-Austausch  <p>X = Cl, Br, I</p>	i) Radikalstarter: DBPO oder AIBN ii) Bu ₃ SnH Beachte: Radikalische Umlagerungen mit Mehrfachbindungen sind möglich
Radikalische Bromierung  <p>tert. C-Atom oder R-R'': Pi-Donor</p>	Mit Radikalstarter: i) DBPO oder AIBN ii) Br ₂ oder NBS Photochemisch: i) hν ii) Br ₂ oder NBS Beachte: Bildung des stabilsten Radikals

<u>Sonstige Reaktionen</u>	<u>Bedingungen</u>
Wolff-Kishner Reduktion $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R/H} \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\text{CH}_2-\text{R/H}$	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{KOH}$
Clemmensen Reduktion $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R/H} \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\text{CH}_2-\text{R/H}$	Zn, HCl
Acetylierung von Amin $\text{R}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Ac_2O
Reduktion von Carbonylen (Bonus) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R/H} \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\underset{\text{R/H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$	NaBH_4
Carbonsäure zu Säurechlorid (Bonus) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow{\quad ? \quad} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	SOCl_2