

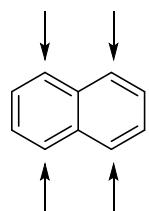
Lernhilfe ACOCII

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

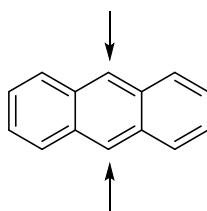
Datum: 13.06.2019

Elektrophile arom. Substitution: Spezielle Regioselektivität

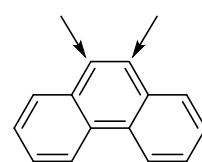
Die folgende Übersicht soll die Regioselektivität bei elektrophilen aromatischen Substitutionen von polyzyklischen Aromaten und Heteroaromaten zusammenfassen. Die Pfeile markieren die Positionen, an denen die Substitution hauptsächlich stattfindet.



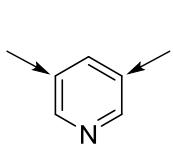
Naphthalin



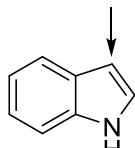
Anthracen



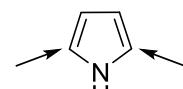
Phenanthren



Pyridin



Indol



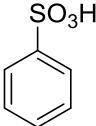
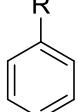
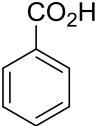
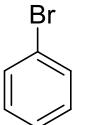
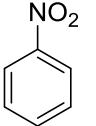
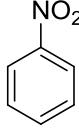
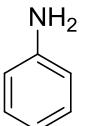
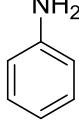
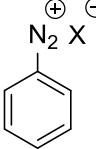
Pyrrol

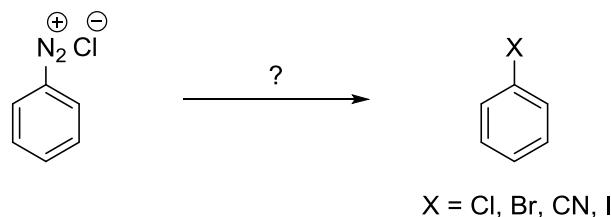
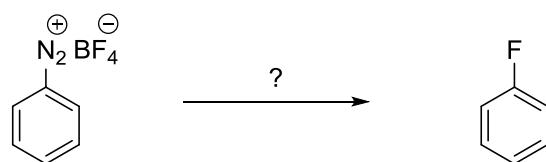
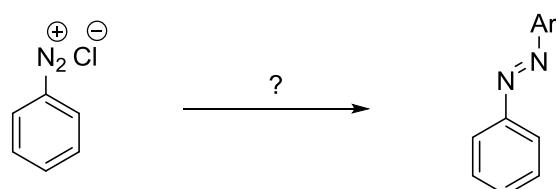
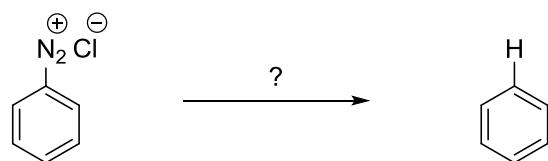
Reaktionen und Reaktionsbedingungen

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

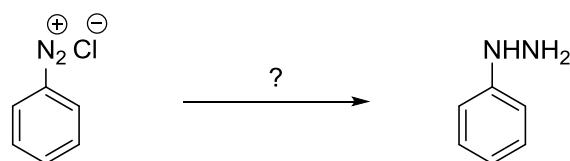
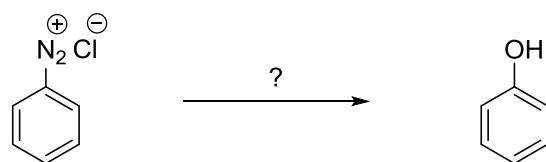
sehr beschränkt sinnvoll, klar definierte Reaktionsbedingungen an dieser Stelle aufzulisten. Hier lohnt es sich vielmehr relevante Nucleophile, Abgangsgruppen und Basen zu lernen. Diese Unterthemen wurden deshalb nicht resp. eingeschränkt in die Tabelle miteinbezogen.

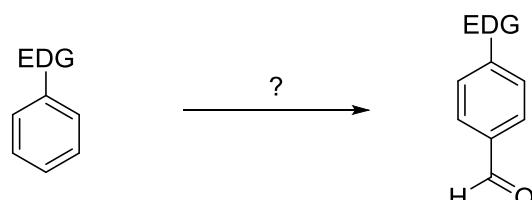
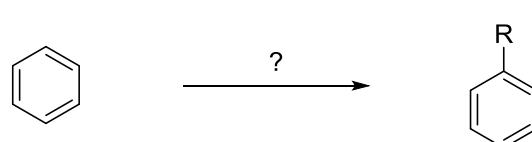
Weiterhin würde ich empfehlen, die Reaktionsbedingungen wirklich nur in der kurzen Form, wie hier angegeben, zu lernen. Ich erwarte nicht, dass die Angabe von Lösungsmitteln oder Temperaturen zusätzliche Punkte an der Prüfung gibt (siehe vergangene ACOCII Prüfungen).

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

Elektrophile arom. Substitution**Sandmeyer-Reaktion****Bedingungen** CuX falls $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$ oder $\text{KX}, \Delta T$ falls $\text{X} = \text{I}$ **Schiemann-Reaktion** ΔT **Diazokupplung** $\text{Ar} = \text{elektronenreicher Aromat}$ **Reduktion zu ArH**

EtOH

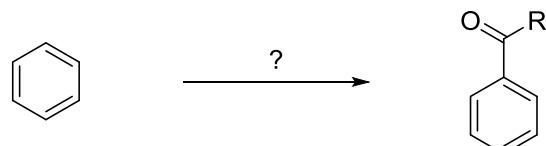
Reduktion zum Arylhydrazini) Na_2SO_3
ii) $\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$ **Verkochen zum Phenol** $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$
 ΔT

Elektrophile arom. SubstitutionAromatisches Aldehyd: immer: **Reaktionsmechan. können!****Vilsmeier-Haack Formylierung****Bedingungen**POCl₃, DMF**Friedel-Crafts-Alkylierung**

R-X, Lewissäure

R = Alkylsubstituent

X = Cl, Br, I

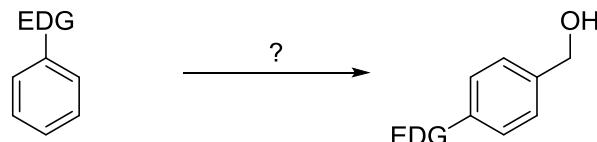
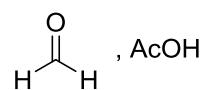
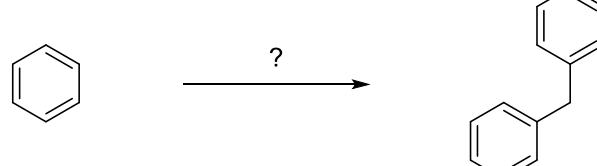
Lewissäure z.B.: BF₃, AlCl₃**Friedel-Crafts-Acylierung** $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$, Lewissäurez.B. Ac₂O

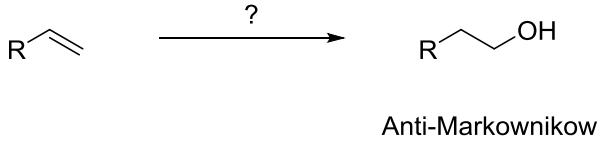
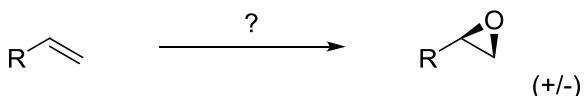
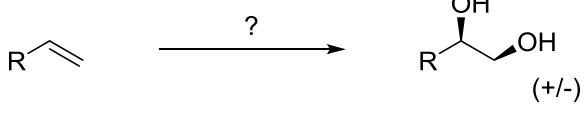
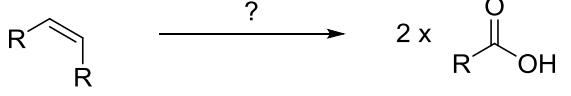
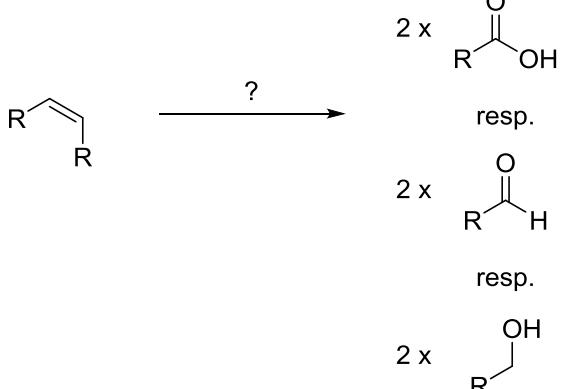
oder

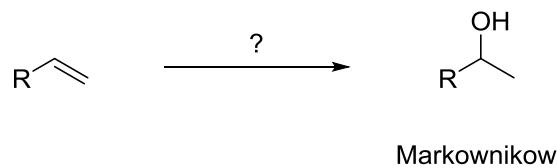
 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, Lewissäure

R = Alkylsubstituent

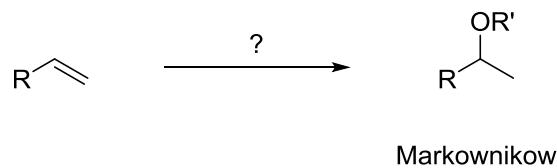
X = Cl, Br, I

Lewissäure z.B.: BF₃, AlCl₃**Hydroxyalkylierung****Hydroxyalkylierung im Sauren**

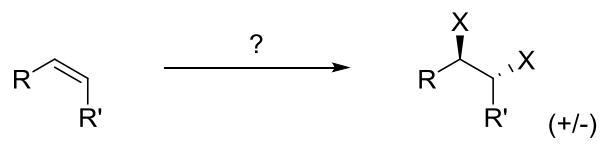
<u>Elektrophile Addition</u>	<u>Bedingungen</u>
Hydroborierung+Oxidation 	i) BH_3 ii) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$ Sterisch gehinderte Borane: 9-BBN, Disiamylboran Beachte: Regioselektiv
Epoxidierung 	mCPBA
cis-Dihydroxylierung 	Os ₄ , NMO oder Os ₄ , H ₂ S oder KMnO ₄ , KOH Beachte: Stereoselektiv
Oxidative Spaltung 	RuO ₄
Ozonolyse 	i) O ₃ ii) H ₂ O ₂ , NaOH resp. i) O ₃ ii) Zn, AcOH resp. i) O ₃ ii) NaBH ₄

Elektrophile Addition**Säurekat. Hydroxylierung****Bedingungen** $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$

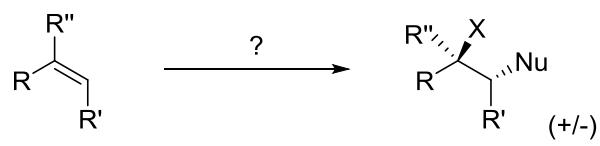
Beachte: Regioselektiv

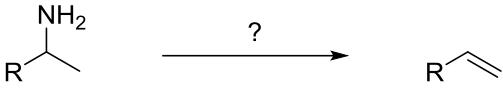
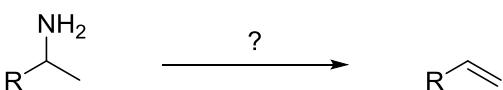
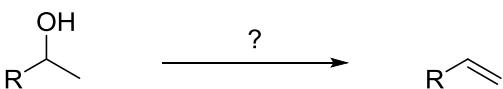
Säurekat. Addition von Alkohol $\text{R}'\text{OH}, \text{H}_2\text{SO}_4$

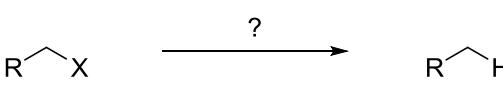
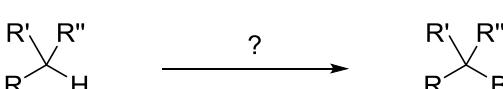
Beachte: Regioselektiv

Dihalogenierung $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ $\text{X}_2,$ nicht-nucleophiles
Lösungsmittel

Beachte: Stereoselektiv

Monohalogenierung $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ X_2 oder $\text{NCS}/\text{NBS}/\text{NIS},$ nucleophiles
Lösungsmittel (Nu):
z.B. Alkohole, Amine, ThioleBeachte: Stereoselektiv,
regioselektiv

<u>Eliminierung</u>	<u>Bedingungen</u>
Hofmann-Abbau	
	i) MeI ii) KOH
Cope-Eliminierung/Aminoxid-Pyrolyse	
	i) H2O2 ii) ΔT
Tschugaeff-Pyrolyse	
	i) NaH ii) CS2 iii) MeI iv) ΔT

<u>Radikalische Reaktionen</u>	<u>Bedingungen</u>
Halogen-H-Austausch	
 X = Cl, Br, I	i) Radikalstarter: DBPO oder AIBN ii) Bu3SnH Beachte: Radikalische Umlagerungen mit Mehrfachbindungen sind möglich
Radikalische Bromierung	
 tert. C-Atom oder R-R'': Pi-Donor	Mit Radikalstarter: i) DBPO oder AIBN ii) Br2 oder NBS Photochemisch: i) hν ii) Br2 oder NBS Beachte: Bildung des stabilsten Radikals

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