

# Vorlesung Organische Chemie III – Synthetisch wichtige Reaktionen

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

## Übungszettel Nr. 5

Bitte arbeiten Sie folgende Aufgaben aus dem vorlesungsbegleitenden Buch „Tutorium Reaktivität und Synthese“ unter zusätzlicher Beachtung der unten angegebenen Hinweise detailliert aus. Das Buch kann kostenfrei unter folgendem Link heruntergeladen werden: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-53852-4>

### Übung 8-1 (Seite 269)

- a) Sehen Sie sich die beiden Mechanismen in den Lösungshinweisen genau an und formulieren Sie beide noch einmal am Beispiel des 2-Bromcyclobutanons! Geben Sie ein Isotopenmarkierungsexperiment an, mit dessen Hilfe Sie die beiden Mechanismen in diesem Fall unterscheiden könnten!
- b) Wenn Sie das Experiment durchführen, erhalten Sie das Ergebnis, dass die Ringverengung im 2-Bromcyclobutanon – in markantem Gegensatz zum 2-Chlorcyclohexanon in der Aufgabe – nach dem Mechanismus verläuft, dem auch die Ringverengung im Cubanvorläufer der Aufgabe folgt. Erklären Sie, warum dies so ist, obwohl sowohl das 2-Chlorcyclohexanon als auch das 2-Brombutanon monocyclische Verbindungen sind!

### Übung 8-2 (Seite 272)

Zeichnen Sie fünf Beispiele für stabile Carbene des Arduengo-Typs und geben Sie jeweils stichwortartig an, durch welche Effekte sie stabilisiert werden!

### Aufgabe 8-7 (Seite 292)

- a) Die Pinakolkupplung ermöglicht die einfache Herstellung des symmetrischen 1,2-Diol-Vorläufers für das finale Spiroketon durch Umsetzung des entsprechenden Ketons mit Mg-Metall. Welches Produkt erhalten Sie im Analogieschluss, wenn Sie die zwei Estergruppen in Diethyloctandioat mit Na-Metall reduzieren? Geben Sie einen Mechanismus an!
- b) Geben Sie eine alternative Reaktion an, mit deren Hilfe Sie analoge Benzoin-Kupplungsprodukte herstellen können!

**Aufgabe 9-2 (Seite 307)**

Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung des Spiroketons in Aufgabe 9-2b genau!

**Aufgabe 9-4 (Seite 308)**

Zeichnen Sie die Mechanismen der Wittig- und der Tebbe-Reaktion so übereinander, dass die Analogien direkt augenfällig werden!

**Aufgabe 9-5 (Seite 308)**

Geben Sie den Mechanismus für die Swern-Oxidation von *cis*-1-Hydroxymethyl-2-methylcyclopropan an! Welche Reagenzien kommen zum Einsatz? Welche Beobachtungen erlauben es Ihnen, den Fortgang der drei Reaktionsschritte visuell zu erkennen?