

OC Grundpraktikum SS 2019 Übungsblatt 12

Aufgabe 1

- a) Ordnen Sie folgende Gruppen nach steigender Abspaltungstendenz bei einer nukleophilen Umlagerung:
-RCHOH -CH₂OH -R₂COH -Ar₂COH -ArCHOH
- b) Erklären Sie die in a) bestimmte Reihenfolge. Gehen Sie dabei auf die unterschiedliche Stabilisierung des Carbeniumions durch Alkyl- bzw. Arylreste ein.

Aufgabe 2

Zeigen Sie die Synthese eines Carbonsäureamids ausgehend von Acetophenon und Hydroxylamin. Geben Sie den Reaktionsmechanismus, den Namen der Reaktion und den Namen des Produkts an. Welche Selektivität wird bei der Wanderung beobachtet?

Aufgabe 3

Zeigen Sie den Mechanismus der Schmidt-Reaktion anhand des Cyclopentylacetons. Welches Produkt erhalten Sie nach einer wässrigen Aufarbeitung? Was passiert, wenn Sie einen Überschuss an Stickstoffwasserstoffsäure einsetzen?

Aufgabe 4

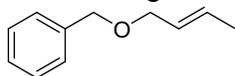
Beschreiben Sie den Mechanismus der Umsetzung von (*R*)-2-Isobutyl-2-methylcyclohexanon mit Peroxytrifluoressigsäure. Wie lautet der Name dieser Reaktion? Inwiefern wird das Stereozentrum bei der Umlagerung beeinflusst?

Aufgabe 5

Citral ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von Vitamin A. Während der Synthese kommt es zu zwei aufeinanderfolgende Umlagerungen und einer damit verbundenen zweifachen Allylinversion. Zeigen Sie den Mechanismus der Synthese. Gehen Sie dabei von 3-Methylbut-3-enal und 3-Methylbut-2-en-1-ol aus. Wie lauten die Namen der Umlagerungen? Welcher Mechanismustyp liegt dabei vor?

Aufgabe 6

Setzen Sie Substanz A mit *n*-Butyllithium um. Geben Sie die Zwischenstufen in Reaktionsgleichungen an. Wie lautet der Name der Umlagerung?



Substanz A

Aufgabe 7

Eine Methode zur Darstellung von Indolen liefert die Japp-Klingemann Reaktion. Zunächst wird ein Arylhydrazon gebildet, welches zum Indol umgesetzt wird.

- a) Führen Sie ausgehend vom Diazoniumsalz des *p*-Methylanilins und 3-Oxo-3-phenylpropionsäureethylester die Synthese des Hydrazons durch (Mechanismus).
- b) Durch Erhitzen des Produkts aus a) in Schwefelsäure entsteht das Indol. Welche Umlagerung findet dabei statt? Geben sie die Reaktionsgleichung an.