

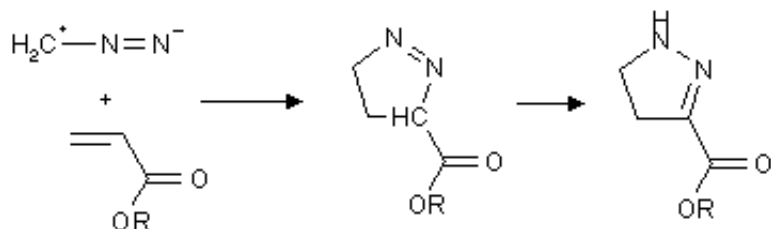
1,3-dipolare Cycloaddition

Reaktion eines 1,3-Dipols mit einem Alken.

Die Reaktion erfolgt konzertiert, also unter Erhaltung der Stereochemie.

1,3-Dipole sind zum Beispiel: $R-CH_2=N_2$, $R-N_3$, O_3 ...

Mit Hilfe der Reaktion kann man recht bequem Heterocyclen synthetisieren:

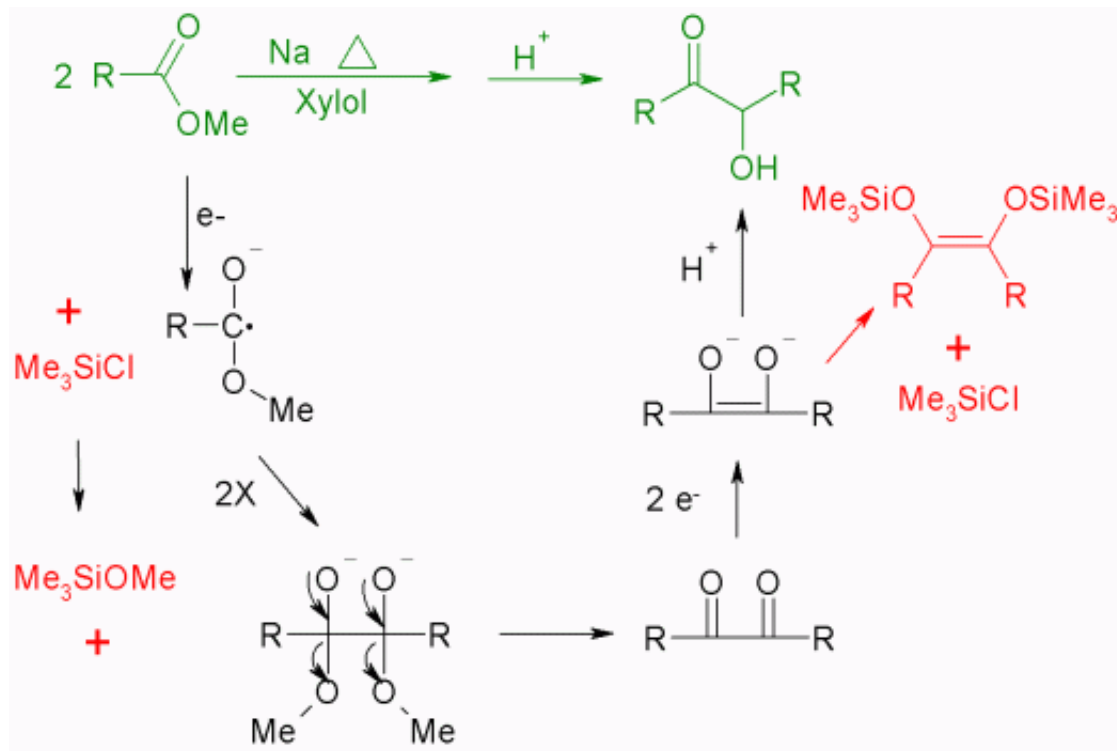


Siehe auch:

- [Diels-Alder-Reaktion](#)
- [Ozonolyse](#)

Acyloin-Kondensation

Darstellung von alpha-Hydroxyketonen aus Carbonsäureestern



Intramolekular kann man diese Reaktion auch zur Darstellung von mittleren Ringen ($n=10-20$) aus Dicarbonsäuren benutzen. Die Ausbeute hängt hierbei von der Ringgröße ab und liegt zwischen 60 und 95%.

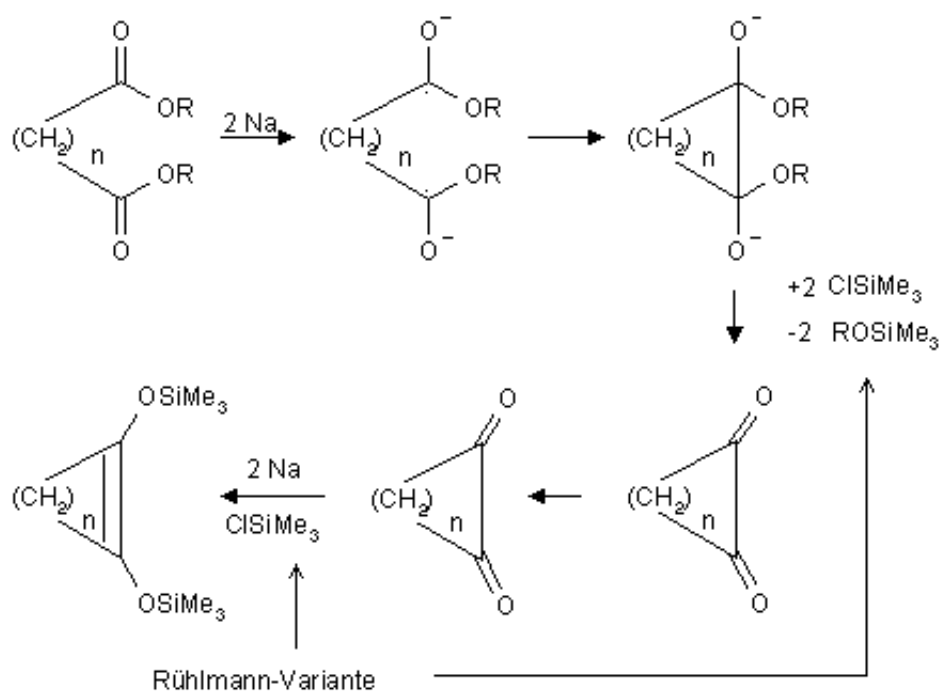
Man erhitzt die Disäure in siedendem Xylol mit Natrium.

An der Metalloberfläche sind die beiden Reaktiven Zentren nah genug, so daß es zum Ringschluß kommen kann.

Rühlmann-Variante:

Es wird ClSiMe_3 zugesetzt, so daß das freiwerdende Alkoholat abgefangen wird -> es kommt nicht zur [Dieckmann-Kondensation](#).

Außerdem kann das Endiol abgefangen und isoliert werden.



Siehe auch:

- [Dieckmann-Kondensation](#)
- [Claisen-Kondensation](#)
- [Ziegler-Kondensation](#)

Adams-Katalysator

Pt-Katalysator zur Hydrierung.

Verwendet man Pd, dann arbeitet man mit dem [Sabather-Katalysator](#)

Der Kat wird meist in situ hergestellt: $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$

Pt gilt als der reaktivste Katalysator.

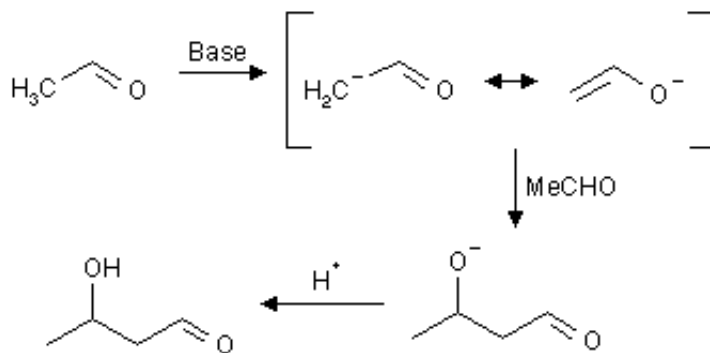
Siehe auch:

- [homogener Katalysator](#)
- [Raney-Nickel](#)
- [Sabather Katalysator](#)
- [Wilkinson Katalysator](#)

Aldoladdition

Basenkatalysierte Addition zweier Aldehyde und/oder Ketone mit mind. einem aciden H-Atom in α -Stellung zur Carbonylgruppe.

Früher wurde die Aldoladdition auch als Aldolkondensation bezeichnet, was nicht richtig ist, da kein Wasser abgespalten wird. Die Bezeichnung Aldol ist eine Abkürzung für ALdehydalkohOL, sie zeigt auch die Doppelfunktion solcher Verbindungen an. Aldehyde, die eine zur Carbonylgruppe α -ständige Methyl- oder Methylengruppe tragen, dimerisieren unter Säuren- oder Basenkatalyse (verdünnte Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalicyanide, Natriumacetat, verdünnte Salzsäure) zu β -Hydroxyaldehyden (Aldolen). Der Mechanismus der basenkatalysierten Aldoladdition wird wie folgt beschrieben. Das Hydroxidion spaltet das durch den -I-Effekt der CO-Gruppe aktivierte Wasserstoffatom der Methylgruppe ab. Es entsteht so ein, durch Mesomerie stabilisiertes, Carbanion, welches mit dem einsamen Elektronenpaar an das positiviert C-Atom eines anderen Carbonylmoleküls addiert. Dadurch entsteht als Vorstufe ein Aldolanion, welches als starke Base durch das Wasser zum Aldol protoniert wird. Da die gesamte Aldoladdition eine reine Gleichgewichtsreaktion ist, hängen die Ausbeuten der Produkte stark von den Reaktionsbedingungen (z.B. pH-Wert) ab. Man muß darauf achten, daß keine [Aldolkondensation](#) stattfindet.



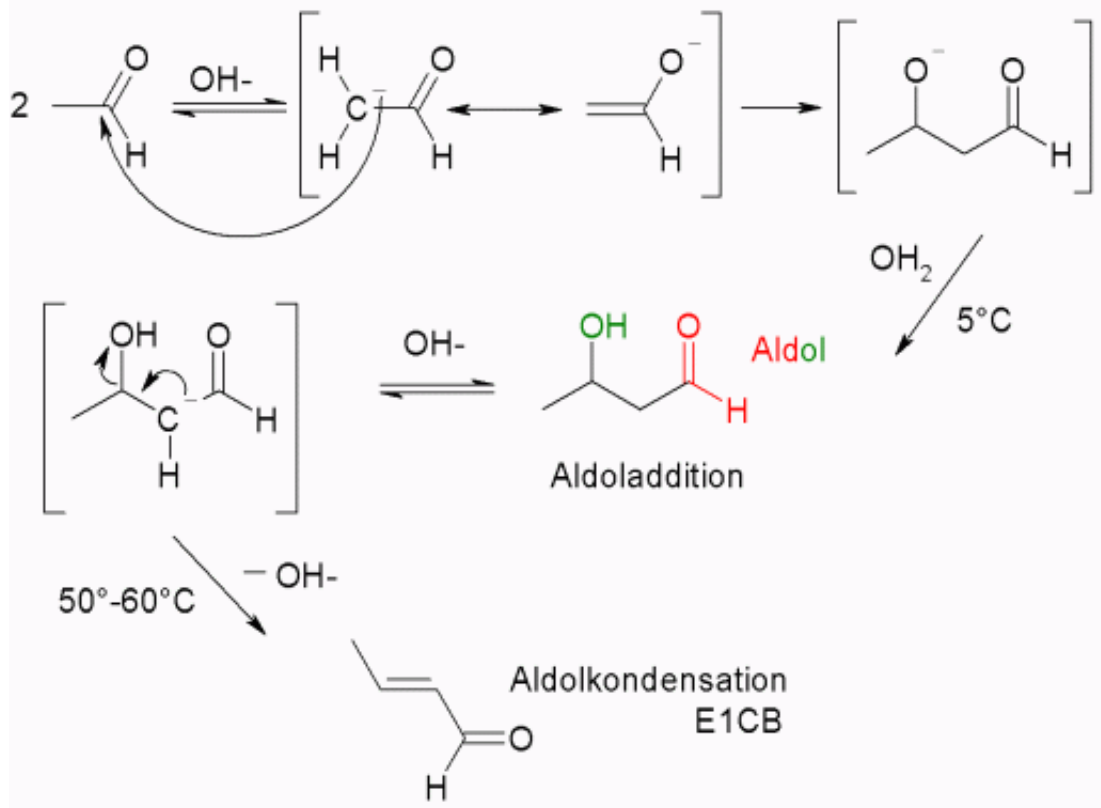
Siehe auch:

- [Aldolkondensation](#)

Aldolkondensation

Weiterreaktion der [Aldoladdition](#).

Es wird H_2O abgespalten und es bildet sich eine Doppelbindung (->[Michaelsystem](#)).

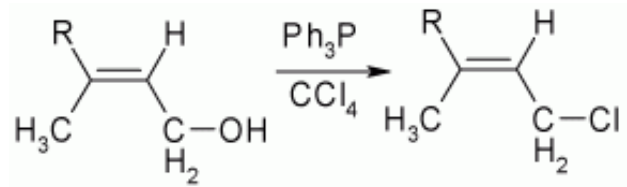


Siehe auch:

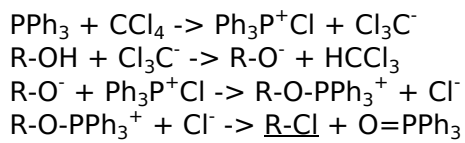
- [Aldoladdition](#)

Appel-Reaktion

Überführung von (v.a. prim. und sek.) Alkoholen in Chloride.
Als Reagenzien benötigt man PPh_3 und CCl_4 .

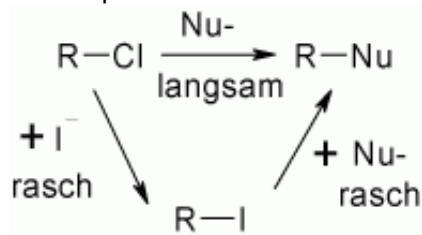


keine Nebenreaktionen



Die treibende Kraft der Reaktion ist die Bildung der $\text{O}=\text{P}$ -Doppelbindung, bzw. die Oxidation von P-(III) zu P-(V).

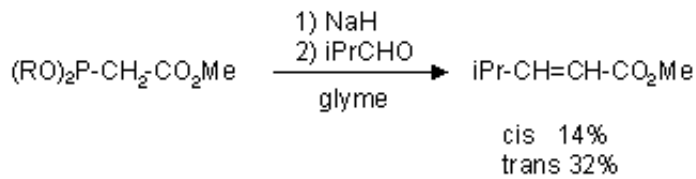
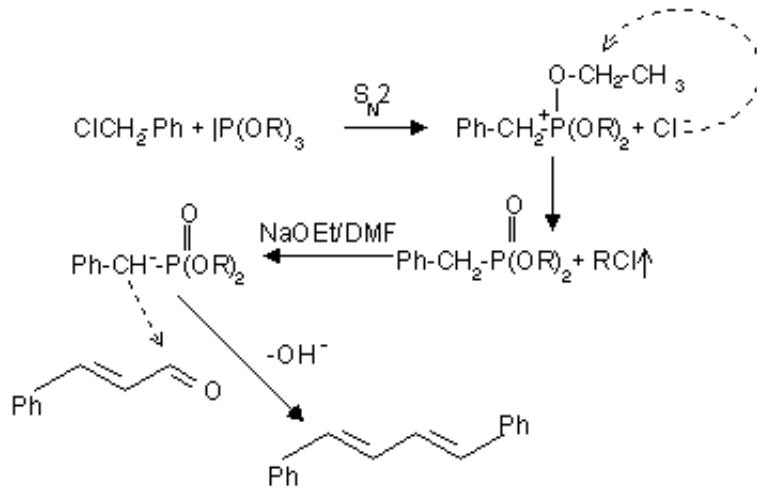
Als Folgereaktion bietet sich eine Umsetzung mit Iodid und anschließend die Einführung eines Nucleophils.



Arbusow-Reaktion

Einführung einer Doppelbindung an Stelle einer Carbonylfunktion.

Die treibende Kraft ist die die Bildung der O=P-Doppelbindung und die Oxidation des P-(III) zu P-(V) (vgl. auch mit der [Appel-Reaktion](#)).



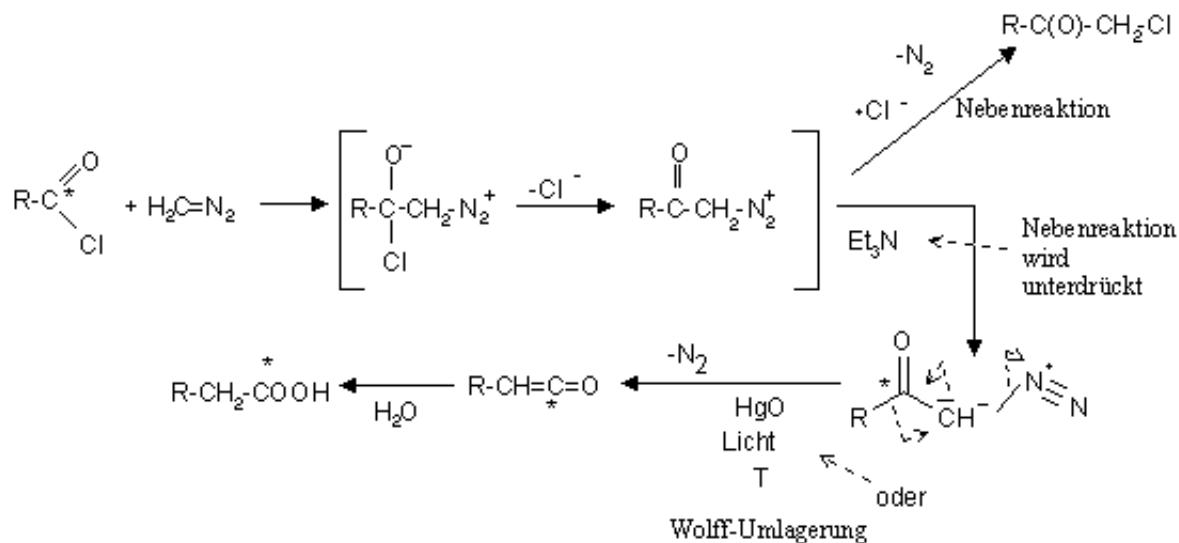
Siehe auch:

- [Schlosser-Variante](#)
- [Wittig-Reaktion](#)
- [Wittig-Horner-Reaktion](#)

Arndt-Eistert-Reaktion

Reaktion zur Homologisierung von Carbonsäuren mit Hilfe von Diazomethan.

Dabei kommt es zu einer Acylierung am C-Atom. Intermediär entsteht ein Diazoniumbetain, das sofort Chlorwasserstoff abspaltet und ein mesomeres Diazoketon bildet. Die Reaktion folgt einem Additions-Eleminierungs-Mechanismus. Das Diazoketon spaltet bei höheren Temperaturen, in Gegenwart von Metallkatalysatoren, Stickstoff ab. Dabei wird eine Elektronenmangelverbindung gebildet, ein Carben. Durch eine Wolff-Umlagerung stabilisiert sich das Carben unter Ausbildung einer Doppelbindung zu einem Keten. Durch eine Wolff-Umlagerung stabilisiert sich das Carben unter Ausbildung einer Doppelbindung zu einem Keten.



Setzt man das Keten mit :
 Wasser um, wird eine Carbonsäure gebildet.
 einem Alkohol um, wird ein Carbonsäureester gebildet.
 Ammoniak um, wird ein Carbonsäureamid gebildet.

Siehe auch:

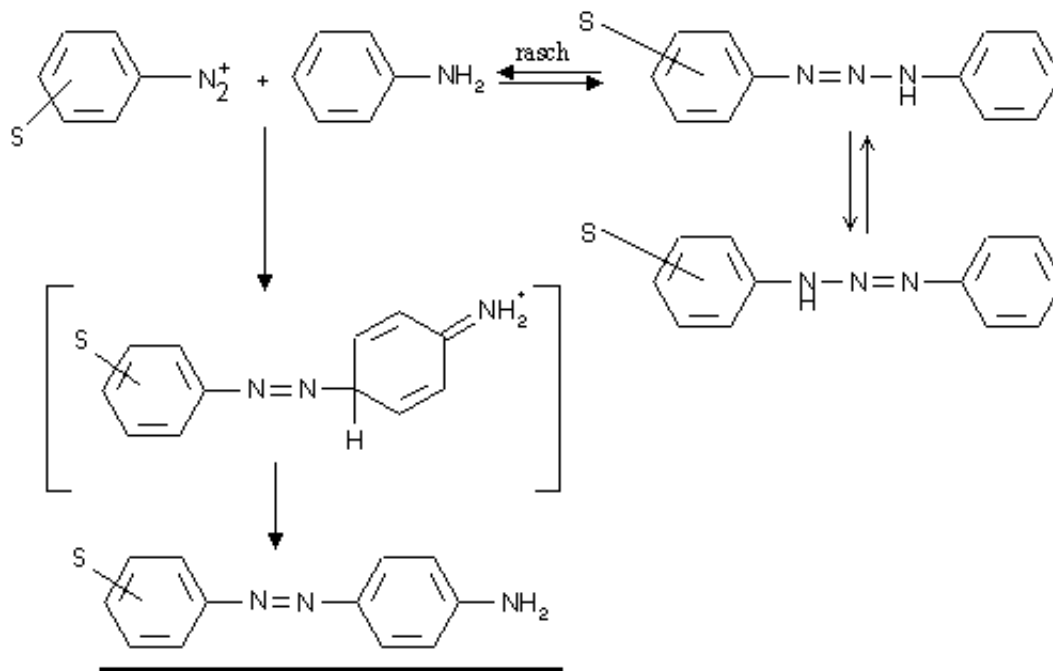
- [Wolff-Umlagerung](#)

Azokupplung

Darstellung von Diazoverbindungen.

Als Komponenten braucht man ein Diazoniumsalz und einen aktivierten Aromaten.

Die Darstellung des Diazoniumsalzes muß bei niedriger Temperatur (0°-5°C) stattfinden, da sonst diese Verbindung zerfällt (siehe [Phenolverkochung](#)).



Siehe auch:

- [Phenolverkochung](#)

Baeyer-Spannung

Ringspannung bei alicyclischen Verbindungen. Die Spannungsenergie im 6-Ring ist dabei definitionsgemäß gleich 0.

Die erhöhte Energie läßt sich aus der Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (Cyclohexan) ableiten. In der Regel gilt folgende Stabilität: 6-, 5-, 3-, 4-Ring.

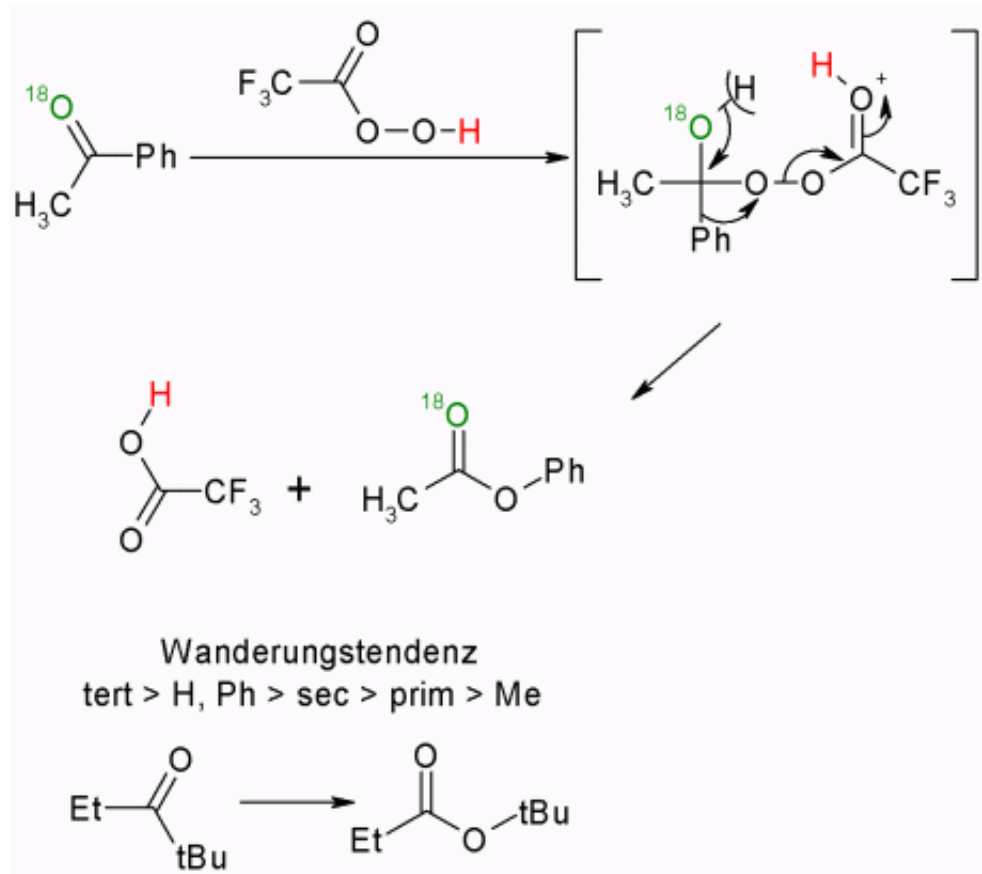
Siehe auch:

- [Pitzer-Spannung](#)

Baeyer-Villiger-Oxidation

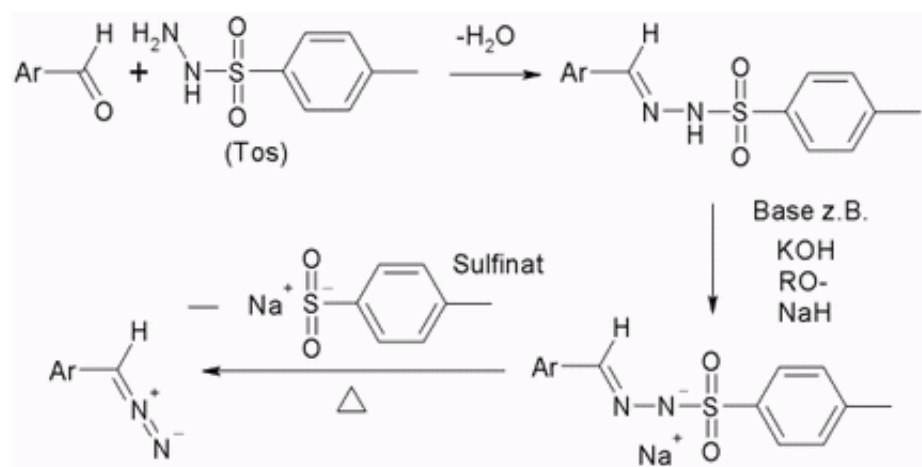
Einschub eines O neben eine Carbonylgruppe durch eine Persäure.

Welche Gruppe wandert haengt von der Struktur der beiden Gruppen ab. Als Persäure wird oft m-Chlorperbenzoesäure benutzt, da diese kristallinn vorliegt und so leicht in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden kann.



Bamford-Stevens-Reaktion

Darstellung von aliphatischen Diazoverbindungen mit Tosylhydrazin aus einem Aldehyd.

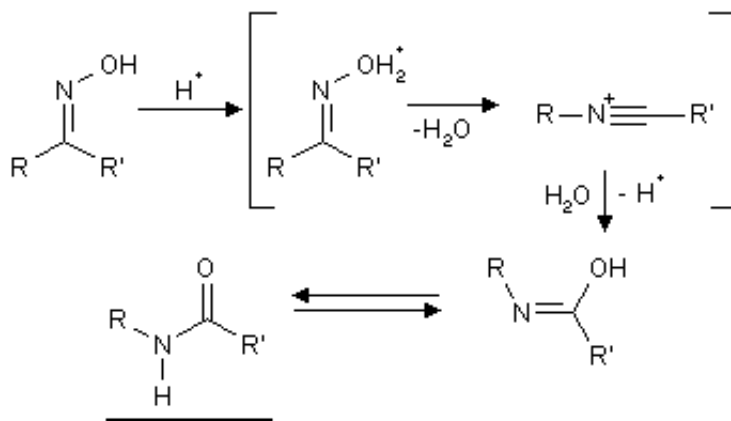


Beckmann-Umlagerung

Säurekatalysierte Umlagerung von Oximen zu Amiden.

Wichtig ist diese Reaktion zum Beispiel bei der Herstellung von Perlon.

Bei dem zweiten Schritt wandert immer der zur OH_2^+ -Gruppe trans-ständiger Rest.

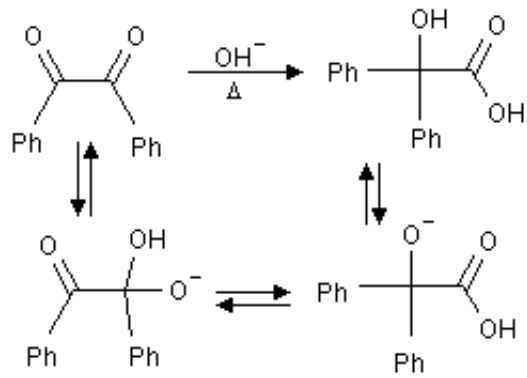


Siehe auch:

- [Schmidt-Reaktion](#)
- [Neber-Umlagerung](#)

Benzilsäure-Umlagerung

Umlagerung eines 1,2-Diketons zur 2-Hydroxysäure.

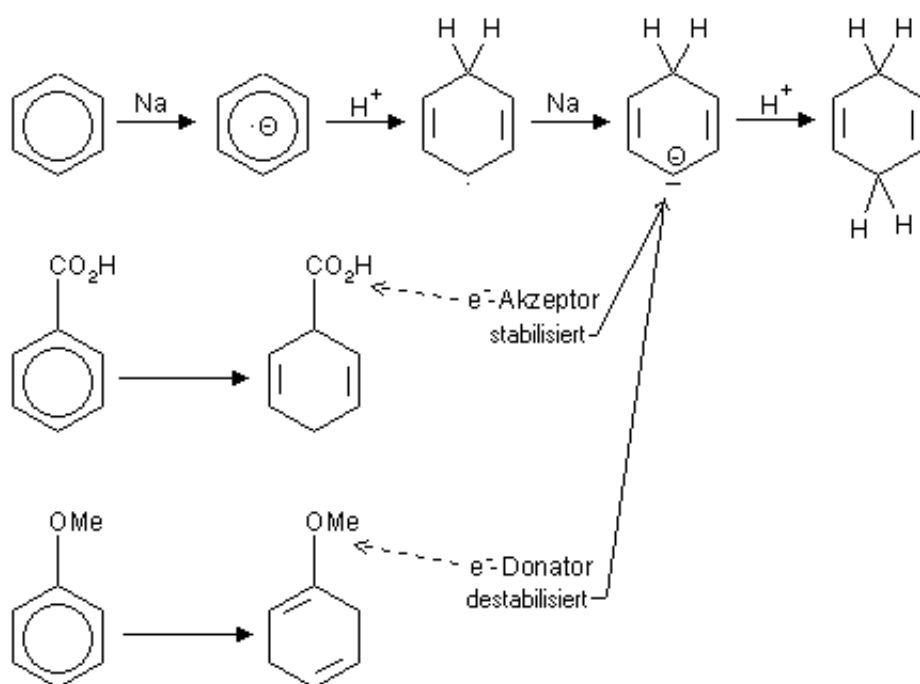


Birch-Reduktion

Reduktion von aromatischen Kernen zu einem Cyclo mit zwei (immer) isolierten Doppelbindungen. Als Reduktionsmittel verwendet man $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{fl})$, $\text{Li}/\text{NH}_3(\text{fl})$, Li/HNiPr_2 . Als H^+ -Donator setzt man EtOH zu.

Die Reaktion ist abhängig von Substituenten:

- Bei e^- -Akzeptoren sitzt der Substituent zwischen den Doppelbindungen
- Bei e^- -Donatoren sitzt der Substituent an einer Doppelbindung

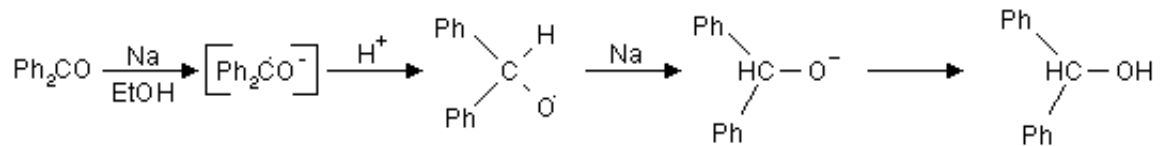


Siehe auch:

- [Bouveault-Blanc-Reduktion](#)

Bouveault-Blanc-Reaktion

Reduktion von Ketonen/Aldehyden zum Alkohol mit Metallen. Als Protonenquelle benutzt man EtOH. Man verwendet Na, K, Li in flüssigen NH₃ oder prim. Amine. Man kann auch Na/Hg oder Al/Mg einsetzen. Die Reduktion funktioniert auch mit Fe, Zn oder Sn in HCl/H₂O.



Siehe auch:

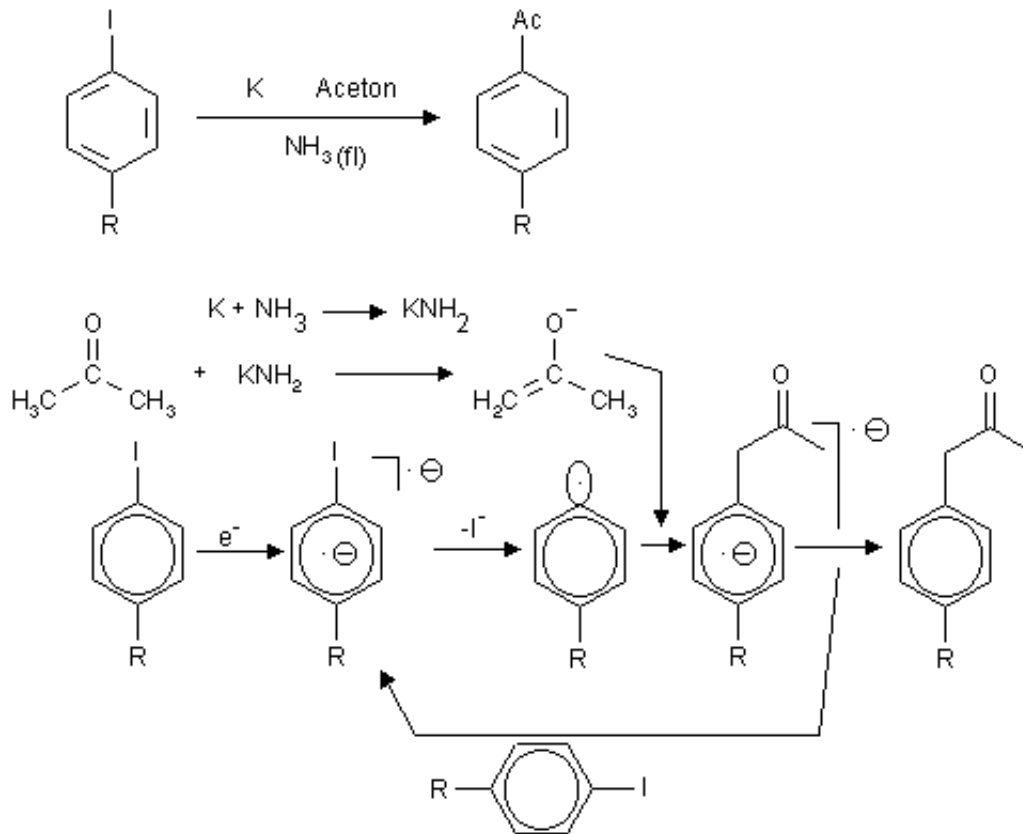
- [Birch-Reduktion](#)

Bunnett-Reaktion

Nucleophile aromatische Substitution über einen Radikal-Ketten-Mechanismus ($S_{RN}1$).

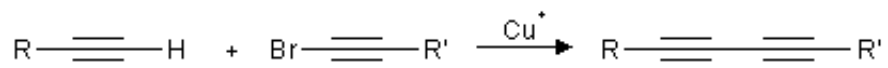
Bei der Reaktion geht man von von Aryliodiden aus.

Die Reaktion wird in flüssigen NH_3 durchgeführt. Als Katalysator setzt man entweder Kalium zu oder belichtet. Die Reaktion geht nur bei para-substituierten Armoten.



Cadio-Chodkiewicz

Kopplung zweier Alkine zu einem unsymmetrischen Diin.
Das Problem der Reaktion ist, daß auch symmetrische Diine entstehen.



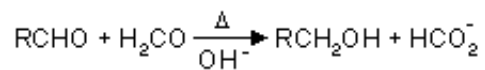
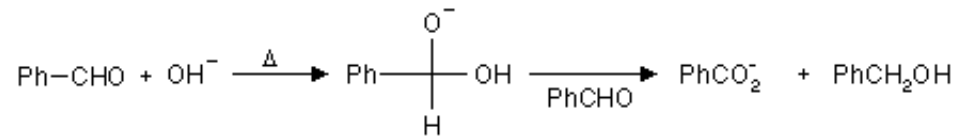
Siehe auch:

- [Egling-Kupplung](#)
- [Glaser-Reaktion](#)

Cannizarro-Reaktion

Disproportionierungsreaktion von Aldehyden ohne C-H-acides alpha-H-Atom.

Die Reaktion wird durch den Angriff des OH^- gesteuert. D.h. das sterisch weniger gehinderte C-Atom wird oxidiert (siehe 2. Beispiel).



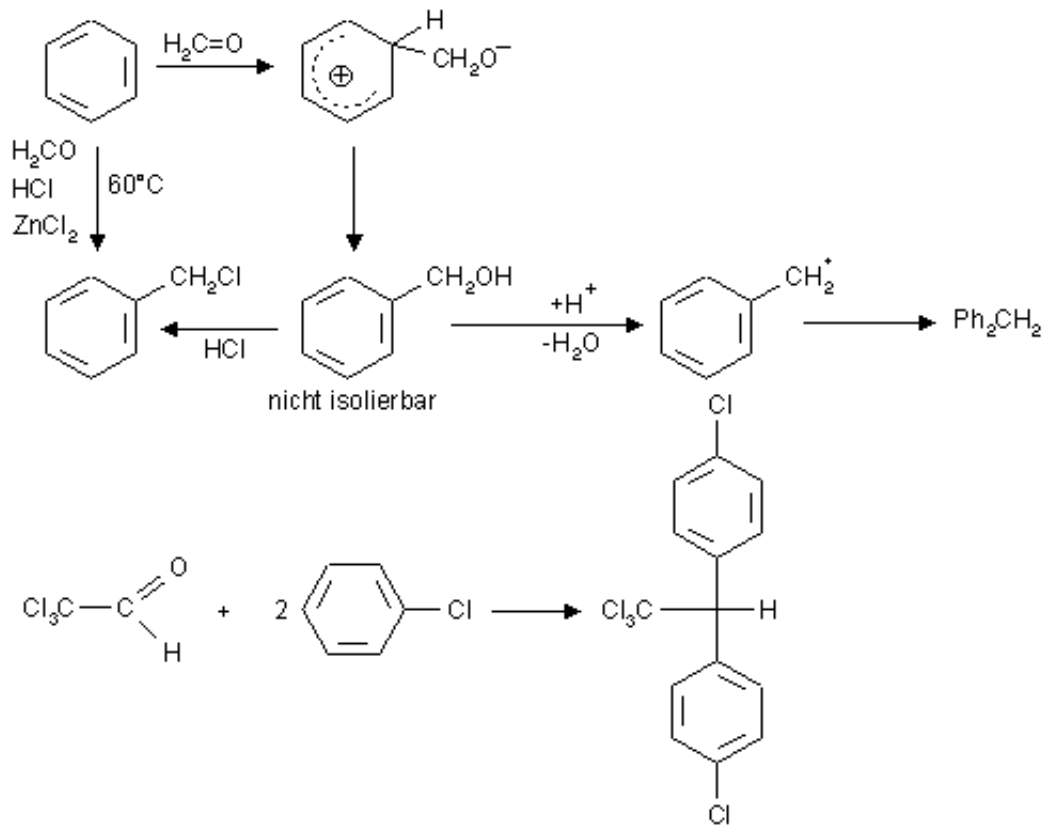
Siehe auch:

- [Tischtschenko-Reaktion](#)

Chlormethylierung

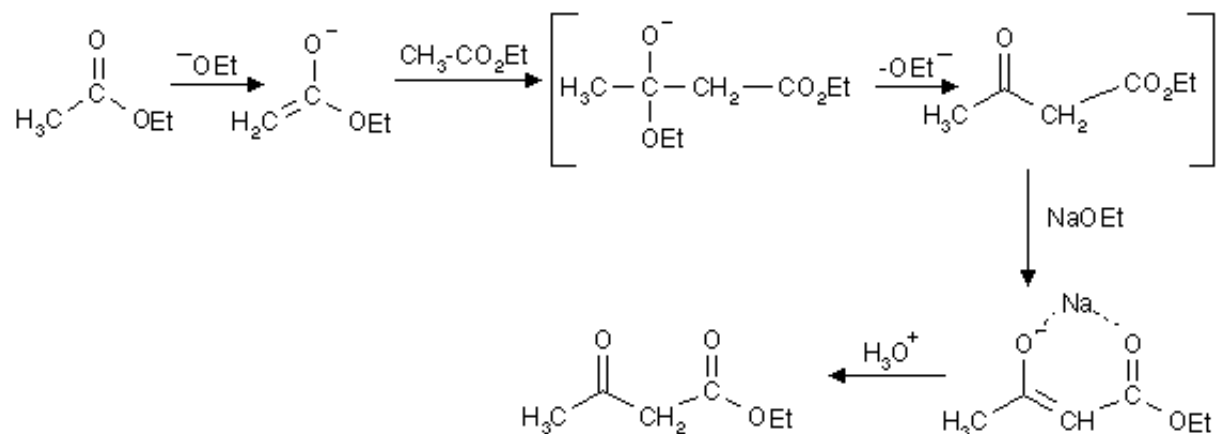
Einführung einer Chlormethylgruppe an einen aromatischen Kern.

Mit der Reaktion stellt man Benzylchlorid her. Auch DDT ist darüber zugänglich. Bei Verwendung von Phenol kommt man zu Bakelit.



Claisen-Kondensation

Basenkatalysierte Kondensation eines Carbonsäureesters mit aciden alpha-H-Atom zur beta-Ketosäure.



Siehe auch:

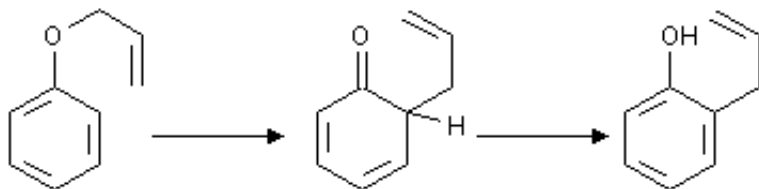
- [Aldoladdition](#)
- [Aldolkondensation](#)

Claisen-Umlagerung

[Cope-Umlagerung](#) von Allylethern von Phenolen oder Enolen zu o-Allylphenolen oder gamma,delta-ungesättigten Carbonylverbindungen.

Die treibende Kraft ist die Bildung einer C=O-Bindung.

Bei der *Thio-Claisen-Umlagerung* übernimmt der Schwefel die Rolle des Sauerstoffes.

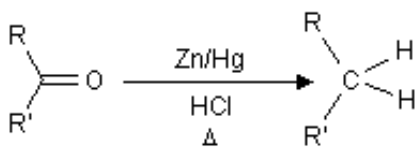


Siehe auch:

- [Cope-Umlagerung](#)

Clemmensen-Reduktion

Reduktion von Carbonylen zum Methylen mit Zn-Amalgam und HCl in der Hitze.



Siehe auch:

- [Wolff-Kishner-Reduktion](#)

Collins-Reagenz

Reagenz zur Oxidation von Alkoholen zu Ketonen und Aldehyden (oder Carbonsäuren, wenn nicht wasserfrei gearbeitet wird).

Das Reagenz hat *basischen* Charakter und man kann *wasserfrei* arbeiten.

Formel: $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{py}$ in CH_2Cl_2

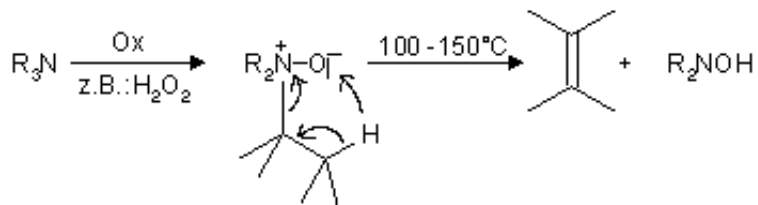
Siehe auch:

- [Corey-Reagenz](#)
- [Jones-Oxidation](#)

Cope-Eliminierung

cis-Eliminierung zum Alken und Hydroxylamin ausgehend vom tert. Amin. Die Stereochemie bleibt voll erhalten.

Heutzutage ist oft das "Nebenprodukt" Hydroxylamin das gewünschte Produkt (zum Beispiel Et₂NOH).

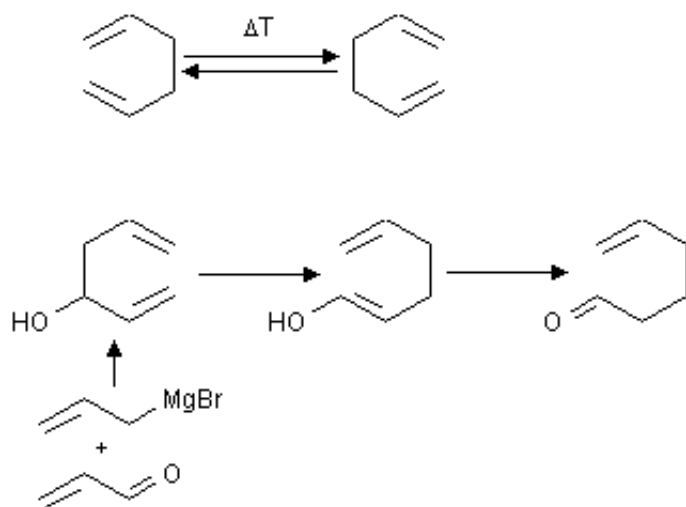


Siehe auch:

- [Esterpyrolyse](#)
- [Grob-Fragmentierung](#)
- [Hofmann-Eliminierung](#)
- [Tschugajeff-Reaktion](#)

Cope-Umlagerung

Thermische (cyclische) Elektronenverschiebung von 1,5-Dienen in einer [3,3]-Reaktion. Eine solche Reaktion findet z.B. bei der [Fischer-Indol-Synthese](#) statt.



Siehe auch:

- [Diels-Alder-Reaktion](#)
- [1,3-Dipolare Cycloaddition](#)

Corey-Reagenz (PCC)

Reagenz zur Oxidation von Alkoholen zu Ketonen und Aldehyden (oder Carbonsäuren, wenn nicht absolut wasserfrei gearbeitet wird).

Das Reagenz hat leicht *sauren* Charakter und man kann wasserfrei arbeiten.

Formel: $\text{pyH}^+ \text{CrO}_3\text{Cl}$

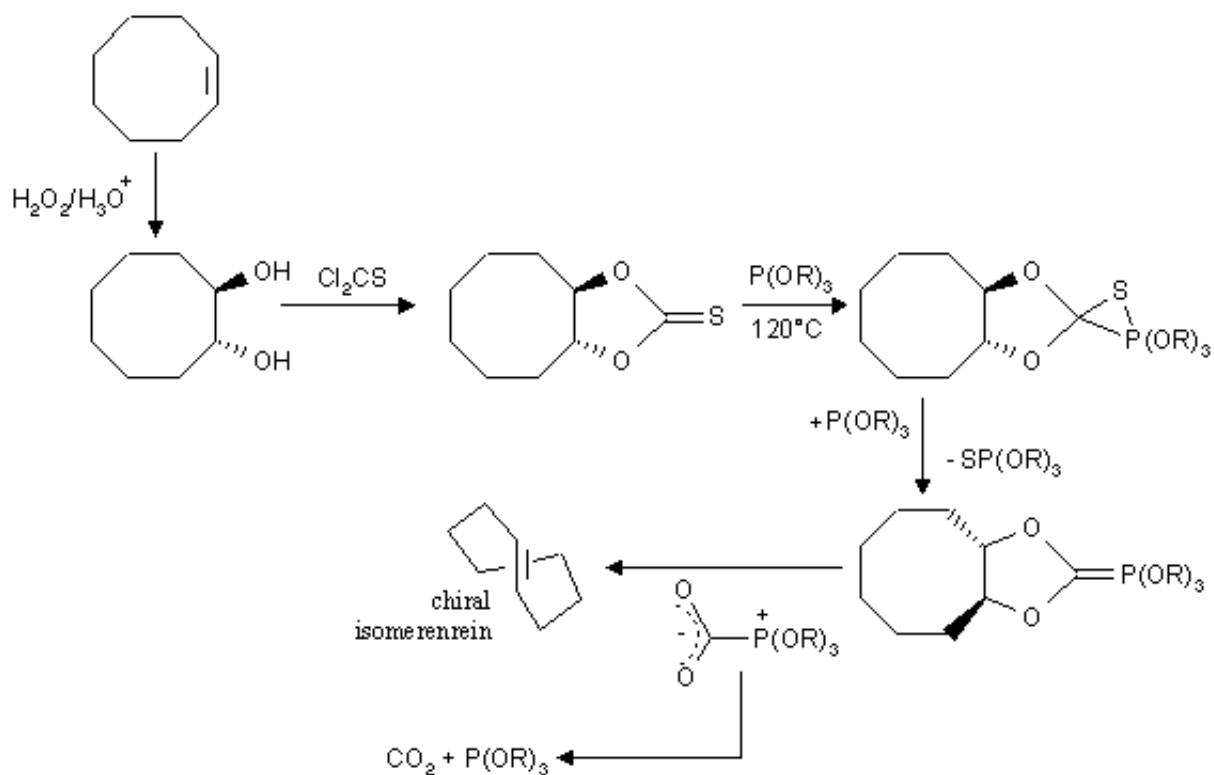
Siehe auch:

- [Collins-Reagenz](#)
- [Jones-Oxidation](#)

Corey-Winter-Reaktion

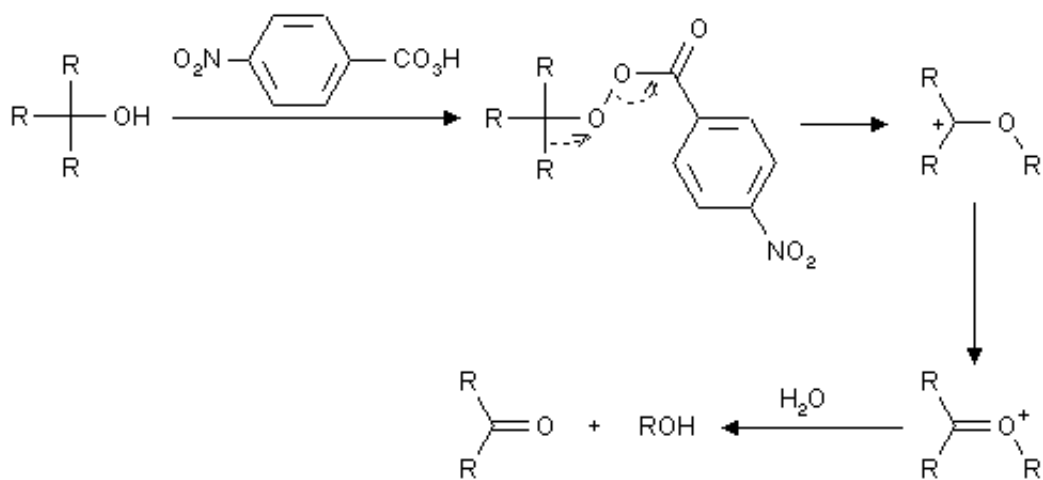
trans-Eliminierung von Diolen zum trans-Olefin.

Mit der Reaktion kann man cis-Olefine in trans-Olefine umwandeln. Die Produkte erhält man chiral und isomerenrein.



Criegee-Umlagerung

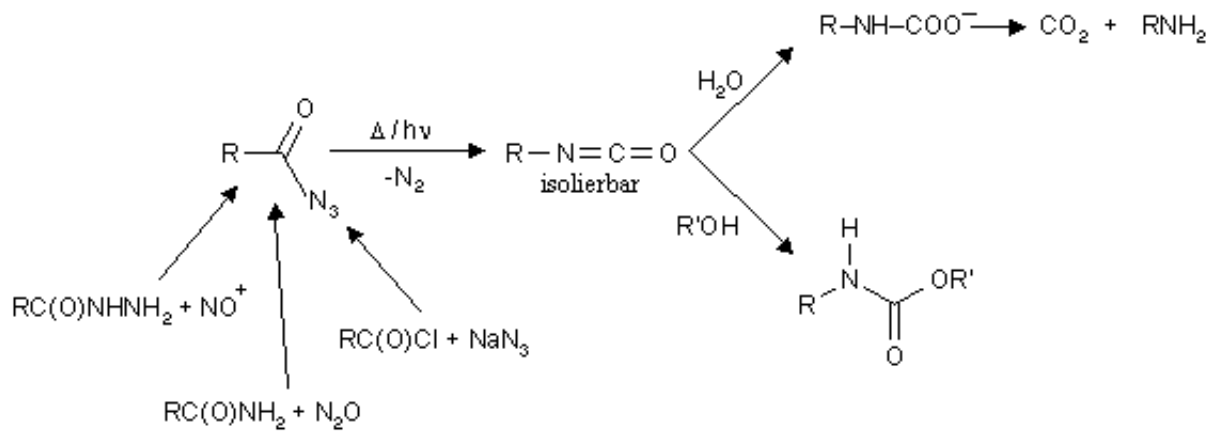
Spaltende Oxidation eines tert. Alkohols zu einem Keton und einem prim. Alkohol mit einer Persäure. Als Säure verwendet man p-Nitroperbenzoesäure, da diese eine stark genug Säure und eine gute Abgangsgruppe ist.



Curtius-Abbau

Abbau von Carbonsäureaziden zum Amin oder Urethan.

Der Vorteil dieser Reaktion ist, daß man das entstehende Alkylisocyanat abfangen und gezielt weiterverarbeiten kann.



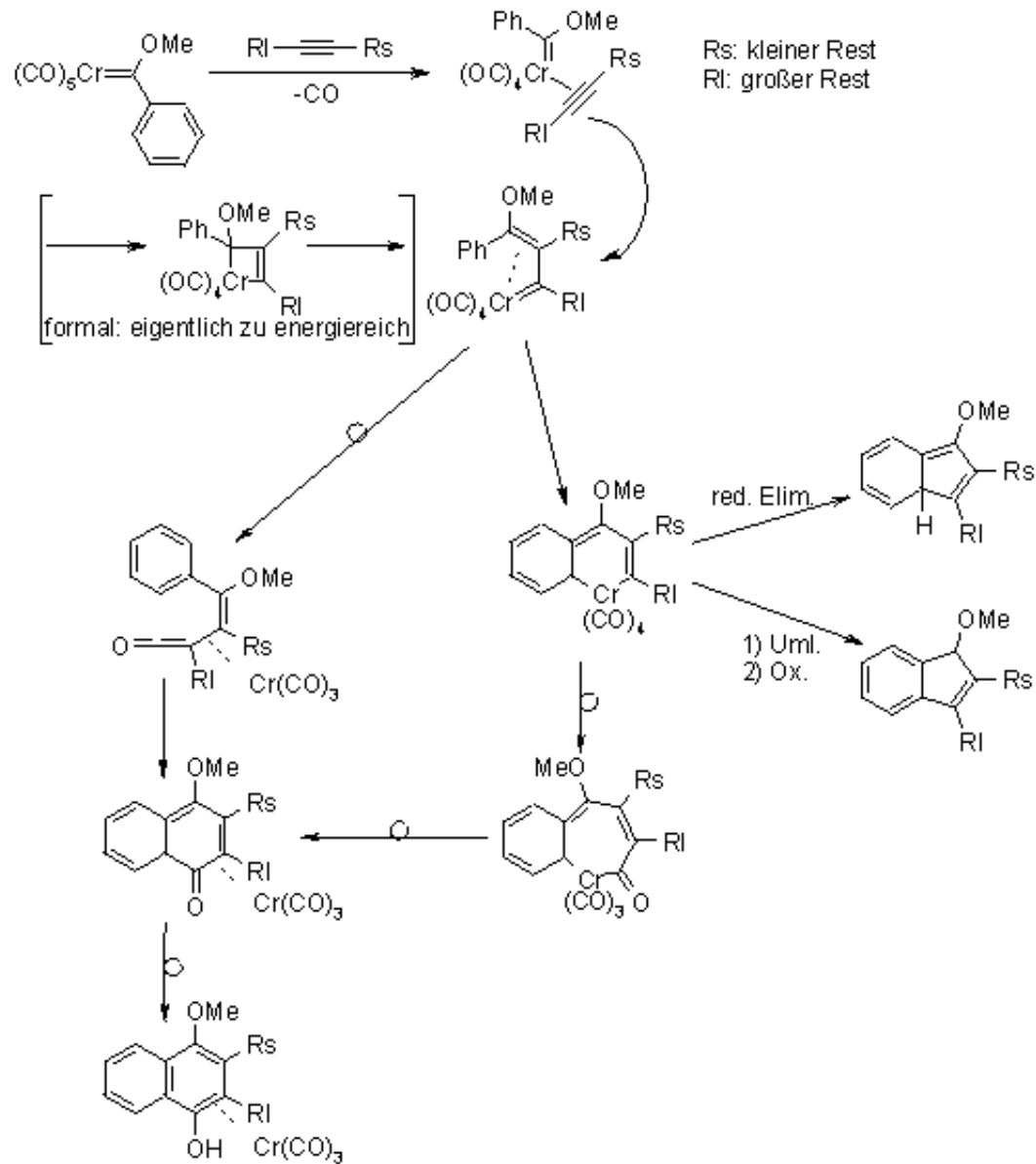
Siehe auch:

- [Hofmann-Abbau](#)
- [Schmidt-Abbau](#)

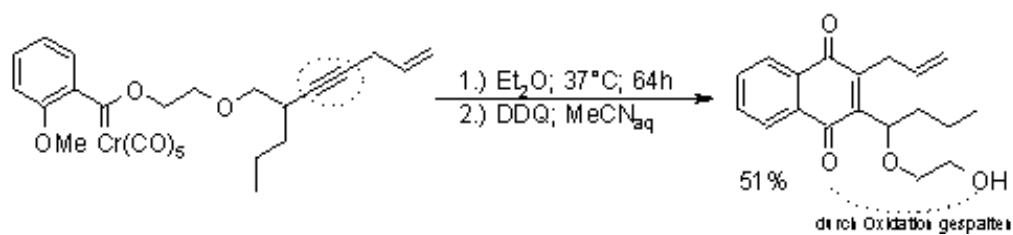
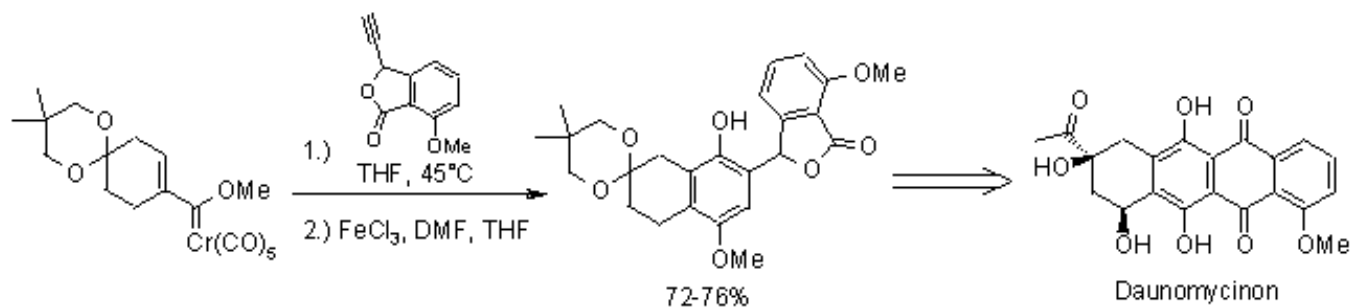
Dötz-Reaktion

Bei der Dötz-Reaktion setzt man ein Fischer-Carben mit einer Doppelbindung in 1-Stellung mit einem Alkin um. Dabei findet ein Ringschluß statt und ein CO wird insertiert.

Die Insertion des CO ist regioselektiv, da bei der gezeigten Selektivität die Reste Rs und RI am wenigsten mit dem $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Rest wechselwirken. Die Reaktion kann auch elegant intramolekular geführt werden.



Synthese Beispiele:

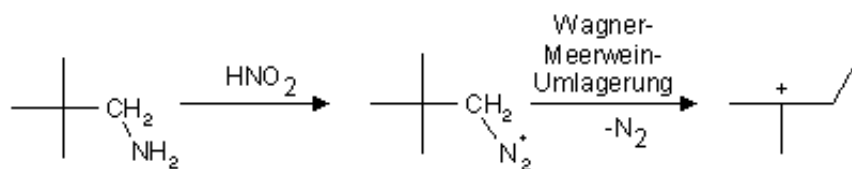


Siehe auch:

- [Fischer-Carbene](#)

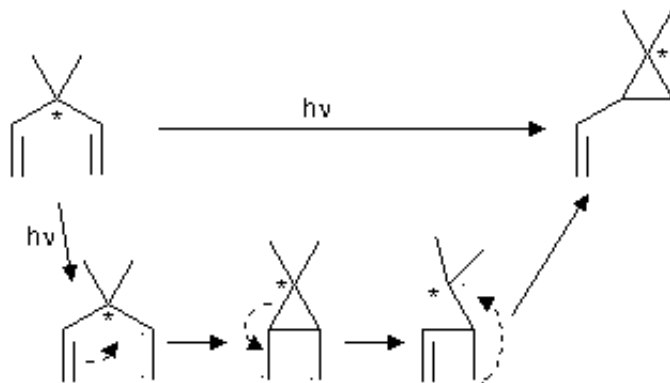
Demjanow-Desaminierung

Umsetzung eines aliphatischen Amins mit salpetriger Säure. Dabei entsteht das Diazoniumion das leicht N_2 abspaltet.



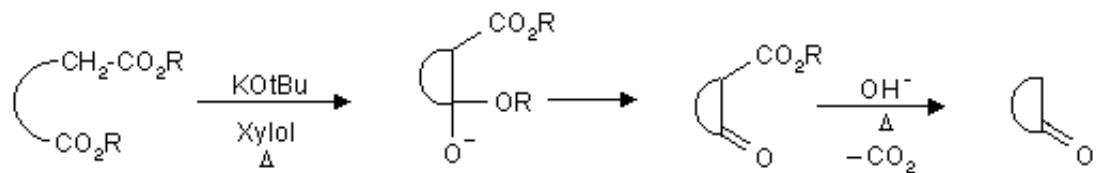
Di-pi-Umlagerung

Umlagerung von Doppelbindungen, die durch ein sp^3 -Atom getrennt sind.



Dieckmann-Kondensation

[Claisen-Kondensation](#) von Dicarbonsäurediestern zu cyclischen Ketonen.
Die Reaktion geht nur für 5-, 6- und 7-Ringe.



Siehe auch:

- [Claisen-Kondensation](#)

Diels-Alder-Reaktion

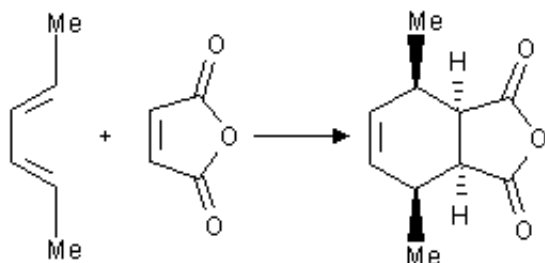
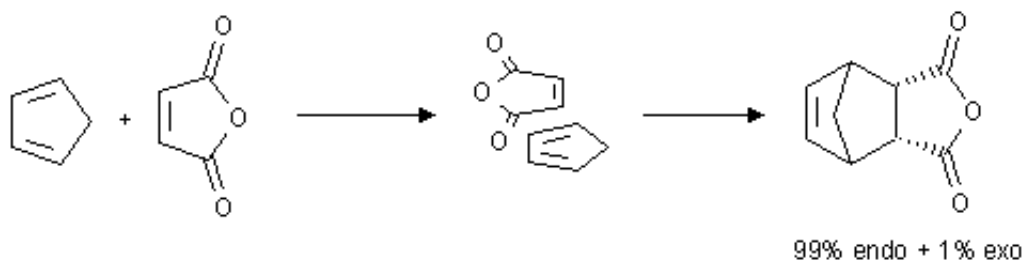
[2+4]-Cycloaddition.

Die Reaktion verläuft konzertiert, so daß die Stereochemie erhalten bleibt. Bei dem Übergangskomplex richten sich die Moleküle so aus, daß man eine maximale Überlappung erreicht. Daraus läßt sich erklären, daß bei der Addition von Bernsteinsäureanhydrid an Cyclopentadien hauptsächlich das *endo*-Produkt entsteht.

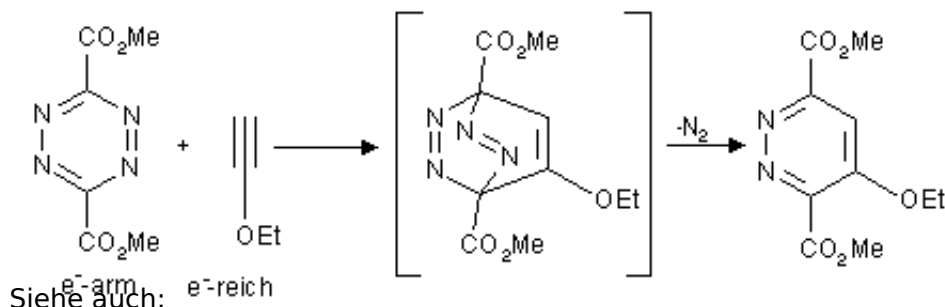
Die Reaktion kann thermisch oder durch Licht induziert werden.

- thermisch: disrotatorische Addition
- Licht: konrotatorische Addition

Eine gute Reaktion erzielt man mit e^- -reichen Dienen mit e^- -armen Dienophilen. Gute Dienophile sind zum Beispiel [Michael-Systeme](#) oder Azoverbindungen.



Es gibt natürlich auch hier Ausnahmen: die Inverse DA-C.A. Hier ist das Dienophil e^- -reich und das Dien e^- -arm.

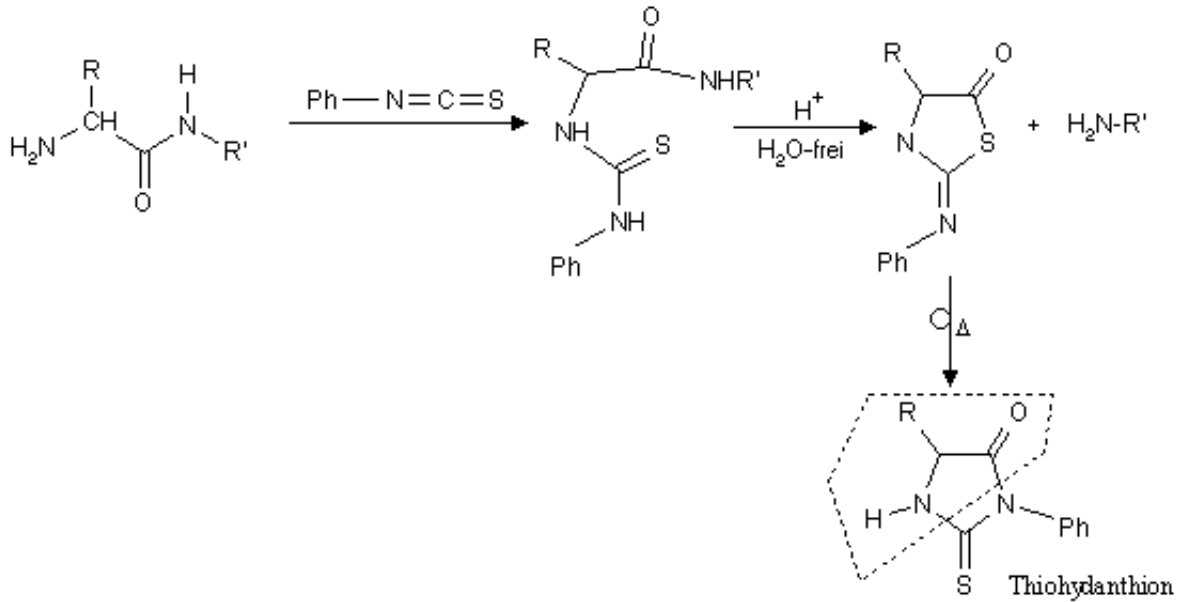


- [1,3-dipolare Cycloaddition](#)

Edman-Abbau

Abbau der endständigen Aminosäure von Peptiden.

Die Aminosäure kann dann über den Schmelzpunkt oder durch Chromatographie bestimmt werden.

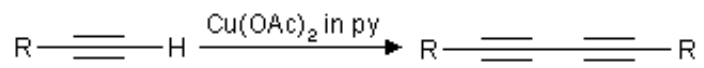


Siehe auch:

- [Peptidaufbau](#)
- [Sanger-Reagenz](#)

Egling

Oxidative Kupplung (Dimerisierung) von zwei Alkinen.
Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Radikale.

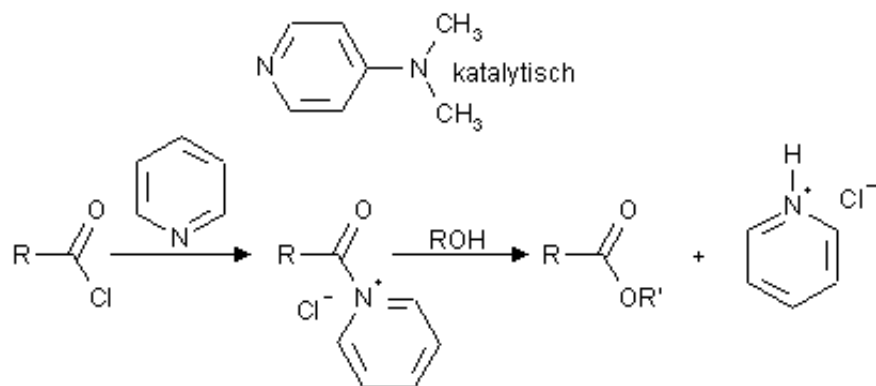


Siehe auch:

- [Cadio-Chodkiewicz](#)
- [Glaser-Kupplung](#)

Einhorn-Variante

Reaktion von Carbonsäurechloriden analog der [Schotten-Baumann-Reaktion](#), nur mit Einsatz von Pyridin und einem Katalysator (z.B. p-N,N-DiMethylAminoPyridin).



Siehe auch:

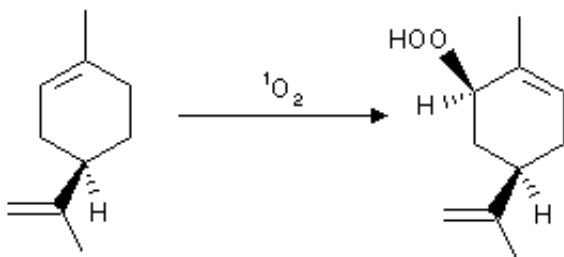
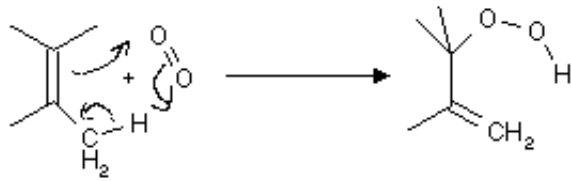
- [Schotten-Baumann-Reaktion](#)

En-Reaktion

"Addition" von Singulett-Sauerstoff an eine Doppelbindung. Dabei entsteht das Peroxid unter Allylverschiebung.

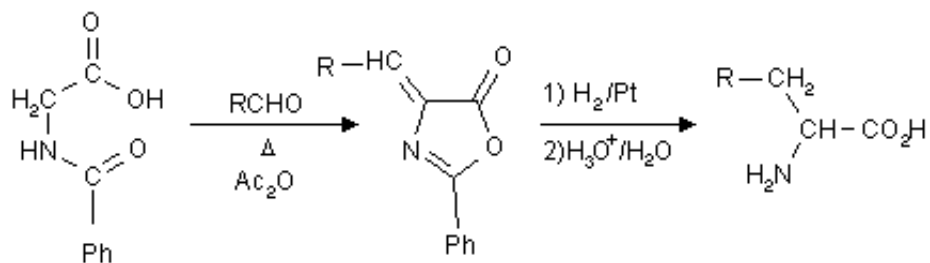
Die Doppelbindung wird *immer* verschoben. Die Reaktion verläuft konzertiert.
Der Sauerstoff

- reagiert mit der höher substituierten Doppelbindung
- reagiert am sterisch weniger gehindertem Kohlenstoff
- abstrahiert am höher substituierten C den Wasserstoff



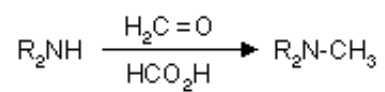
Erlenmeyer-Synthese (Azlaktone-Synthese)

Aminosäure-Darstellung ausgehend von Glycin und dem Aldehyd des Restes.
Man arbeitet in Ac_2O um das entstehende Wasser zu entziehen.



Eschweiler-Clarke-Reaktion

Methylierung von Aminen. Die Reaktion endet erst am tert. Amin (bei der Umsetzung mit MeI oder ähnlichem würde man immer zum Me_4N^+ kommen).

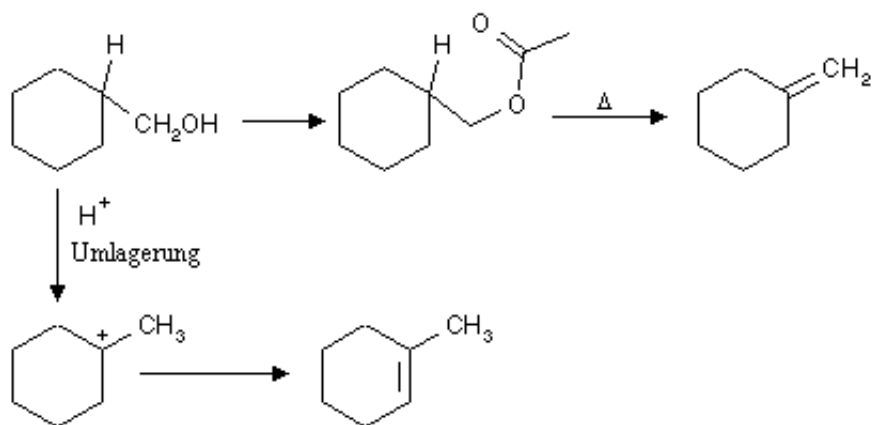
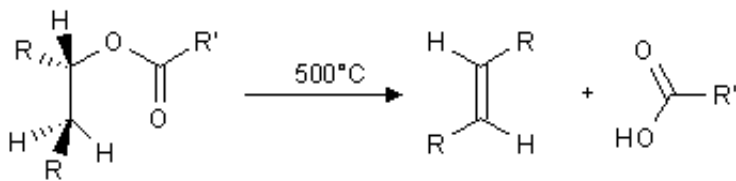


Siehe auch:

- [Gabriel-Synthese](#)
- [Leuckart-Wallach-Reaktion](#)

Esterpyrolyse

Thermische Zersetzung von Estern unter cis-Eliminierung.
Der Prozeß läuft zum Beispiel ab, wenn man Fett zu stark erhitzt.



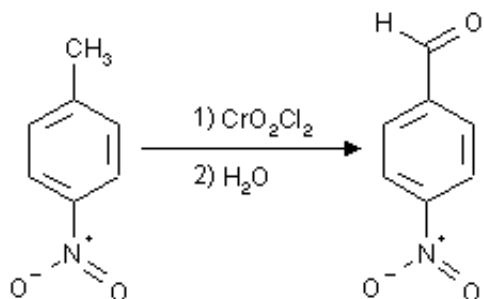
Siehe auch:

- [Cope-Eliminierung](#)
- [Grob-Fragmentierung](#)
- [Hofmann-Eliminierung](#)
- [Tschugajeff-Reaktion](#)

Etard-Reaktion

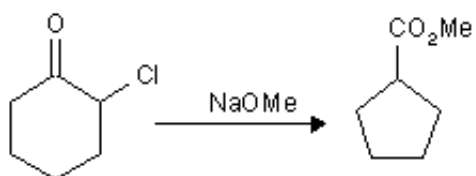
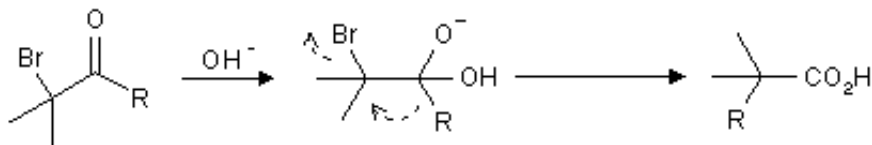
Oxidation von Toluolen zum Aldehyd.

Als Oxidationsreagenz verwendet man Chromsäurechlorid.



Favorskii-Umlagerung

Umlagerung von alpha-Halogenketonen bei Behandlung mit Basen.
Führt man die Reaktionen mit cyclischen Ketonen durch, so findet eine Ringverengung statt.

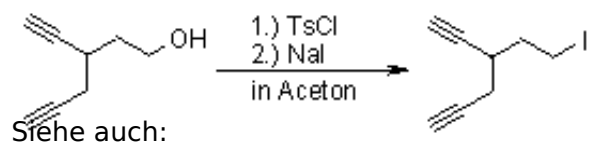


Siehe auch:

- [Benzilsäure-Umlagerung](#)
- [Süss-Reaktion](#)

Finkelstein-Methode

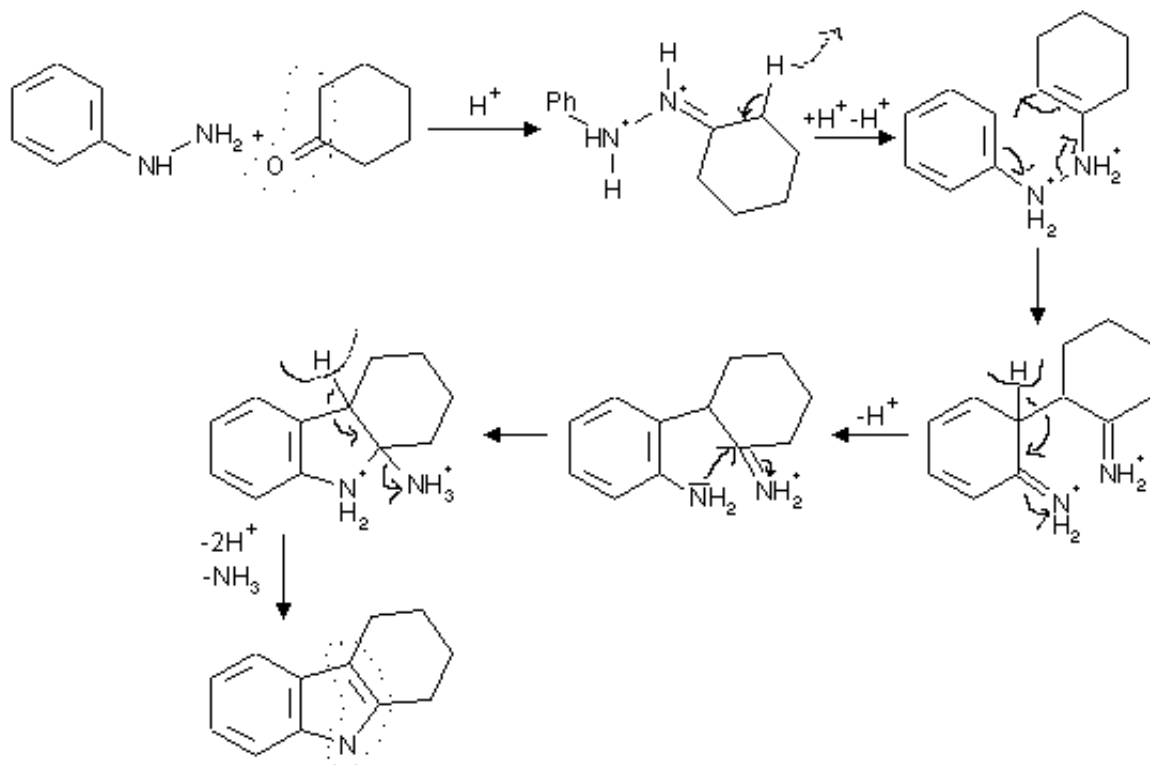
Umwandlung einer Hydroxygruppe in ein Iodid.



- [Appel-Reaktion](#)

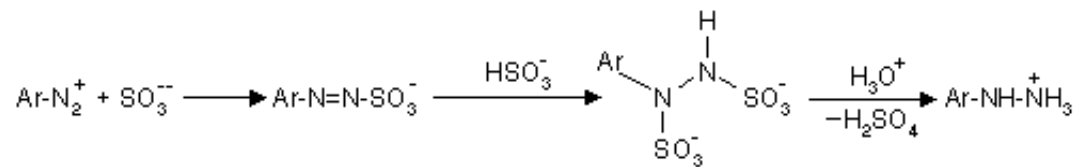
Fischer-Indol-Synthese

Synthese von Indolderivaten ausgehend von Arylhydrazin und einem Aldehyd/Keton.



Fischer-Reduktion

Reduktion von Diazoniumverbindungen zum entsprechenden Hydrazin.
Als Reduktionsmittel wird Sulfit eingesetzt.

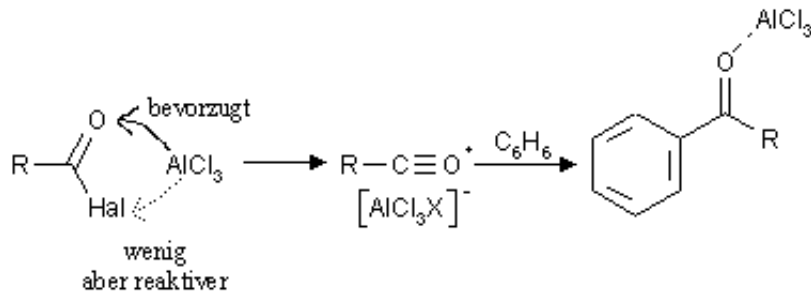


Siehe auch:

- [von-Meyer-Reduktion](#)

Friedel-Crafts-Acylierung

Acylierung von Aromaten mit Halogenverbindungen und einem Katalysator (Lewis-Säure). Die Reaktion hängt von der Mesomeriestabilisierung des Carbonsäurehalogenids ab (R-C(O)F ist besser stabilisiert als R-C(O)I, da das I wesentlich größer als F ist). Es gilt folgende Reihe: R-C(O)-I > R-C(O)-Br > R-C(O)-Cl > R-C(O)-F



Siehe auch:

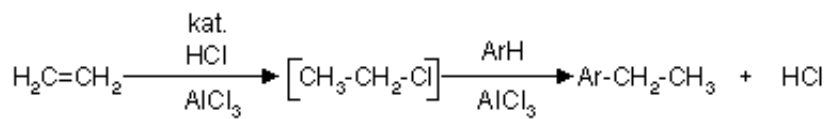
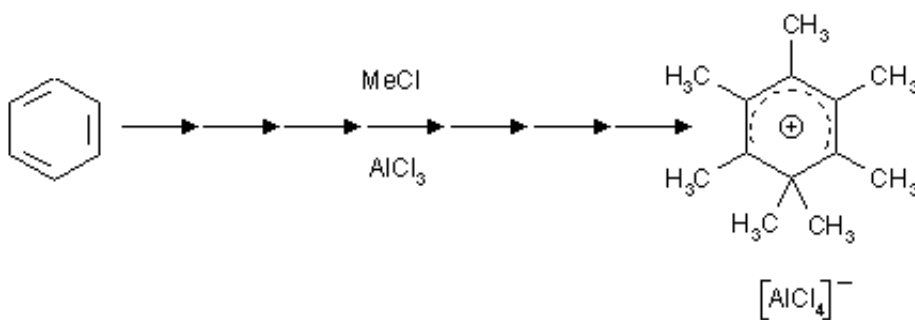
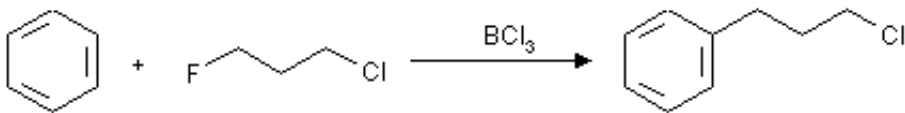
- [Friedel-Crafts-Alkylierung](#)
- [Haworth-Reaktion](#)

Friedel-Crafts-Alkylierung

Alkylierung von Aromaten mit Halogenverbindungen und einem Katalysator (Lewis-Säure).
Die Reaktion hängt von der Komplexstabilität des Halogens mit dem Kat. ab.

Es gilt folgende Reihe: $R-F > R-Cl > R-Br > R-I$

Da das Produkt die Lewis-Säure bindet, muß etwas mehr als ein Äquivalent Lewis-Säure zugegeben werden.



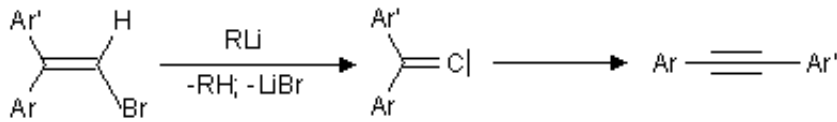
Siehe auch:

- [Friedel-Crafts-Acylierung](#)

Friedländer-Chinolin-Synthese

Reaktion von 1,1-Diaryl-2-Bromethen mit RLi zu einem Carben. Anschließende Umlagerung zu einem Diarylalkin.

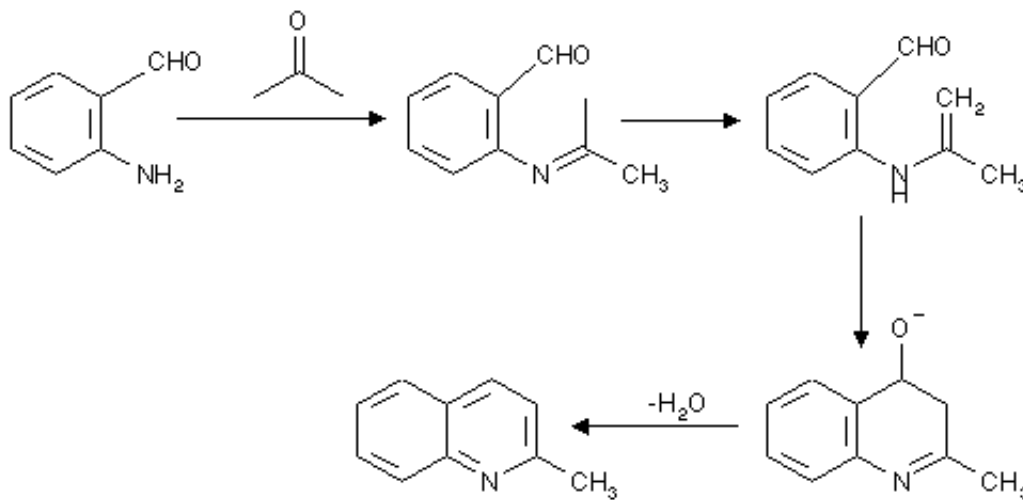
Es wandert immer die zur Abgangsgruppe *trans*-ständige Gruppe.



Chinolinsynthese ausgehend

von Anthranilaldehyd und einem Keton/Aldehyd.

Die Reaktion wird bei pH12 durchgeführt.



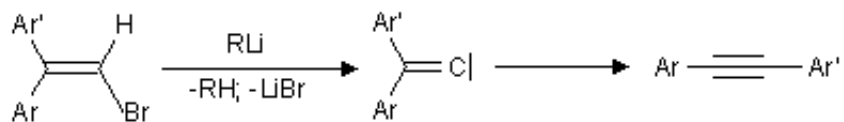
Siehe auch:

- [Skraupsche Chinolin-Synthese](#)

Fritsch-Buttenberg-Wieckell-Umlagerung

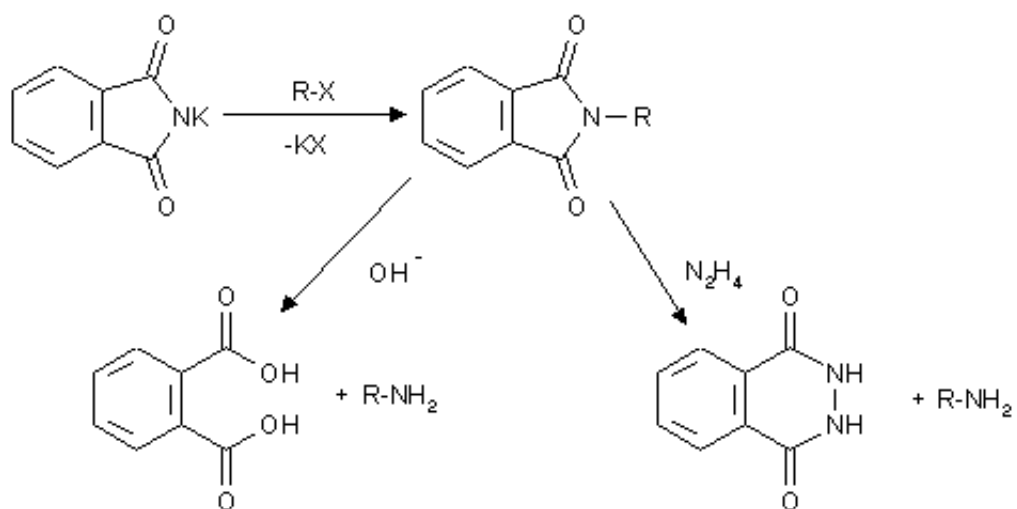
Reaktion von 1,1-Diaryl-2-Bromethen mit RLi zu einem Carben. Anschließende Umlagerung zu einem Diarylalkin.

Es wandert immer die zur Abgangsgruppe *trans*-ständige Gruppe.



Gabriel-Synthese

Reaktionsfolge zur Darstellung von prim. und sek. Aminen.



Siehe auch:

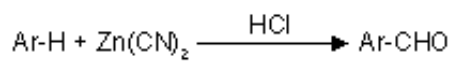
- [Ritter-Reaktion](#)

Gattermann-Reaktion

Darstellung von aromatischen Aldehyden.

Als Reagenzien verwendet man $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und HCl ; der Aromat muß aktiviert sein (z.B. Phenole).

Die Reaktion verläuft analog der [Hösch-Reaktion](#).

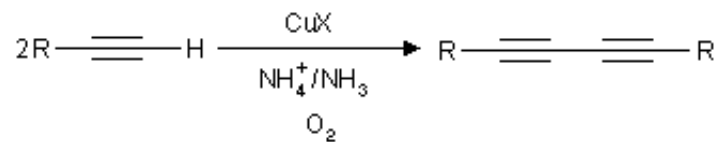


Siehe auch:

- [Hösch-Reaktion](#)
- [Vilsmaier-Haack-Reaktion](#)

Glaser

Oxidative Kupplung (Dimerisierung) von zwei Alkinen.
Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Radikale.

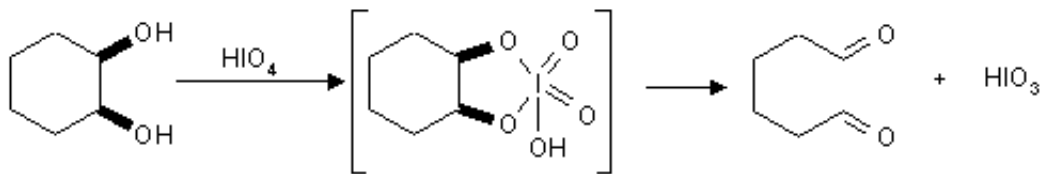
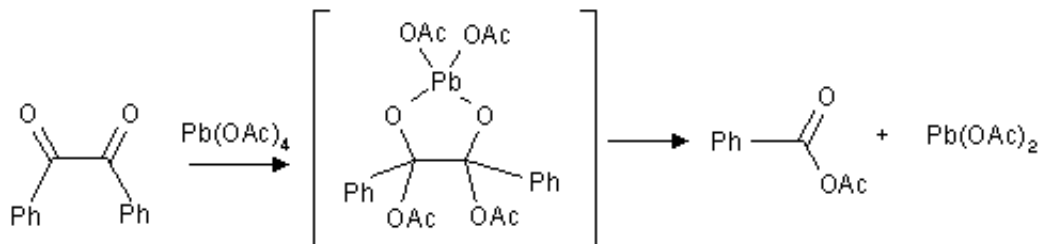
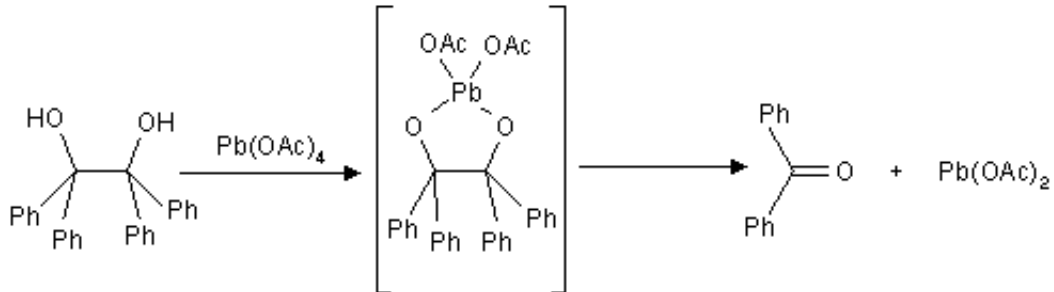


Siehe auch:

- [Cadio-Chodkiewicz](#)
- [Egling-Kupplung](#)

Glycol-Spaltung

Spaltung der C-C-Bindung zwischen zwei benachbarten (cis-ständigen; trans-ständig funktioniert auch, aber nach einem anderen Mechanismus und meines Wissens langsamer) OH-Gruppen mit $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ oder HIO_4 .

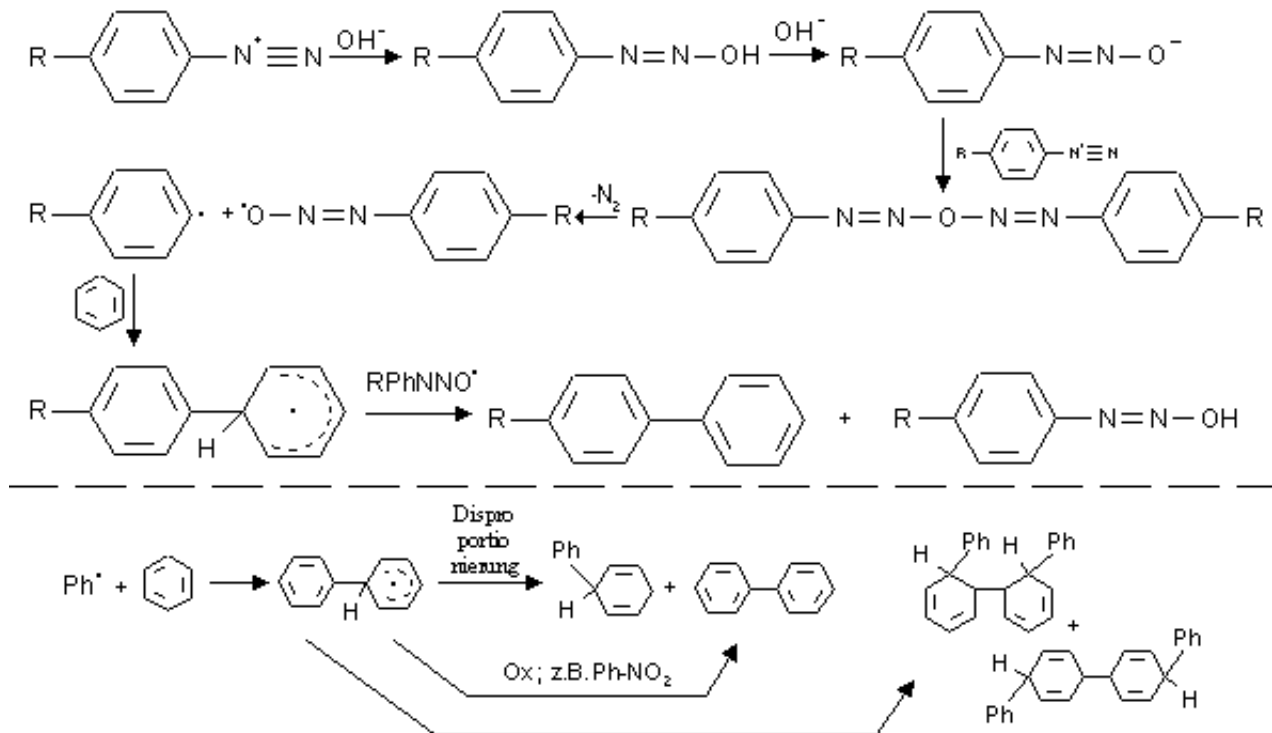


Gomberg-Bachmann-Reaktion

Darstellung von Biphenylen über Diazoverbindungen und Benzol.

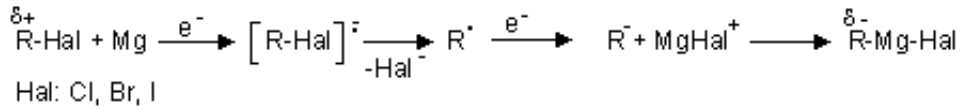
Die Reaktion ist nicht regioselektiv (daher setzt man nur Benzol ein), verläuft mit schlechten Ausbeuten (20-30%) und es entsteht ein Teergemisch, aus dem das Produkt isoliert werden muß (mit Wasserdampfdestillation).

Die Substitution der Diazogruppe erfolgt eindeutig.



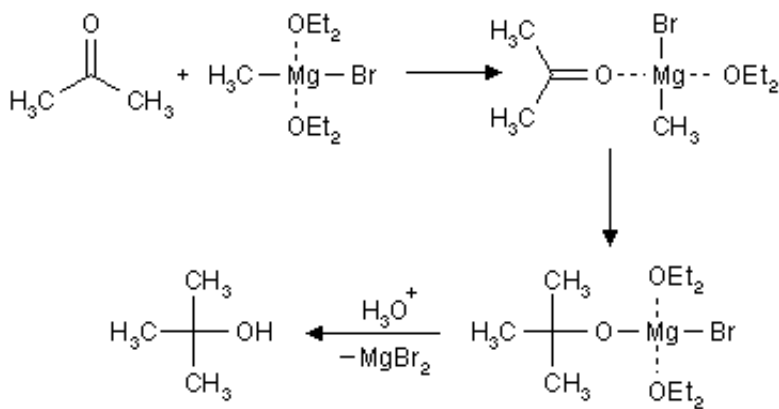
Grignard

Magnesiumorganische Verbindungen, bei denen der Kohlenstoff negativ polarisiert ist (Umpolung).



Das Reagens wird in Et₂O hergestellt. Dieses stabilisiert die Verbindung. Man beobachtet sonst das [Schlenk-Gleichgewicht](#).

Mit Grignard-Verbindungen alkyliert man man polare Mehrfachbindungen (v.a. Carbonyle).



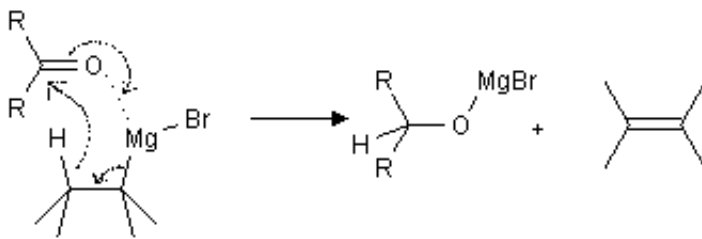
Carbonsäuren (bzw. deren Salze) setzen sich nicht mit dem Reagens um.

Bei der Reaktion treten zwei Nebenreaktionen auf:

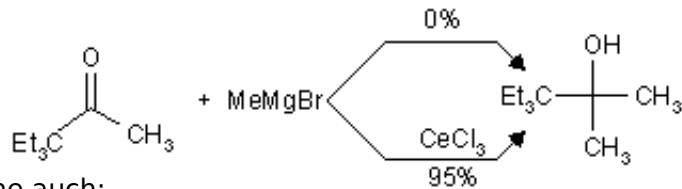
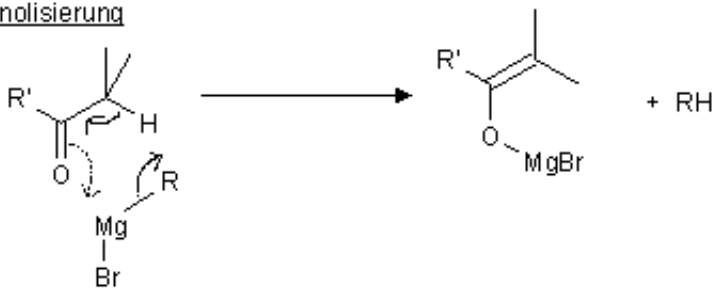
- beta-Hydrid-Verschiebung
- Enolisierung (v.a. bei sterischer Hinderung)

Das zweite Problem kann man "Umgehen", indem man CeCl₃ zugibt. Dabei entsteht wahrscheinlich eine Cerorganische Verbindung die nur noch Nucleophil und nicht mehr basisch reagiert.

β -Hydrid-Verschiebung



Enolisierung

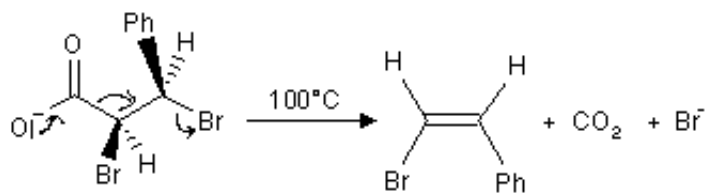
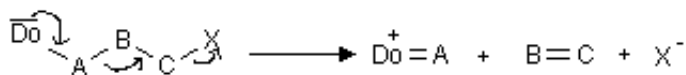


Siehe auch:

- [Benzoin-Kondensation](#)
- [Schlenk-Gleichgewicht](#)

Grob-Fragmentierung

trans-Eliminierungsreaktion. Am besten man schaut es sich an:



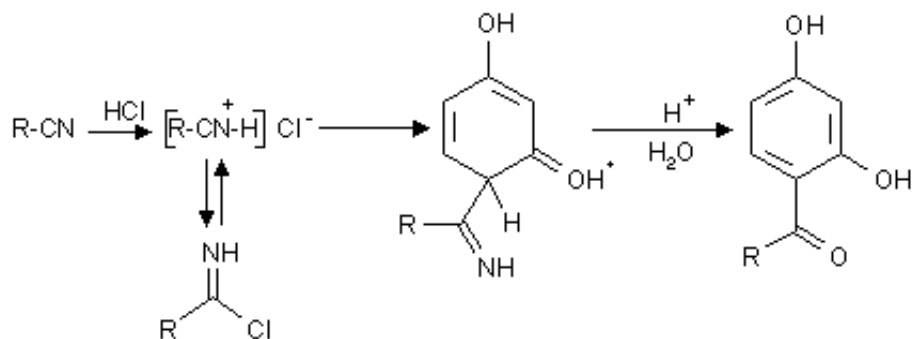
Siehe auch:

- [Cope-Eliminierung](#)
- [Esterpyrolyse](#)
- [Hofmann-Eliminierung](#)

Hösch-Reaktion

Darstellung von aromatischen Ketonen.

Als Reagenzien verwendet man ein Nitril und HCl; der Aromat muß aktiviert sein (z.B. Phenole).



Siehe auch:

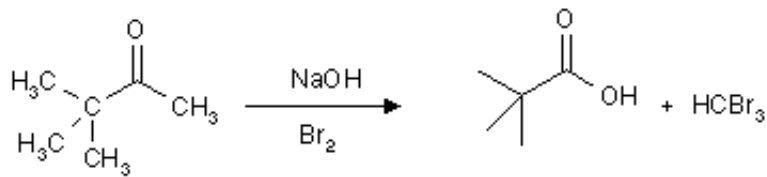
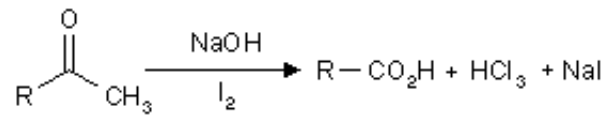
- [Gattermann-Reaktion](#)
- [Vilsmaier-Haack-Synthese](#)

Haloformreaktion

Oxidation von Methylgruppen mit Halogenen. Die Methylgruppe muß in Nachbarschaft zu einer Carbonyl- oder Alkoholgruppe stehen.

Führt man die Reaktion mit Iod durch, dann ist das entstehende gelbe HI_3 ein Nachweis für eine $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ Gruppen.

Als Produkt erhält man die um ein C-Atom verkürzte Carbonsäure.



Hammett-Gleichung

Mit der Hammett-Gleichung kann man Voraussagen für eine Reaktion machen. So kann man zum Beispiel Aussagen zu Säurestärken, Substituenteneinflüsse und Reaktionszwischenstufen machen.

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma \cdot \rho$$

- k = Reaktionskonstante einer Substituierten Verbindung
 k_0 = Reaktionskonstante einer unsubstituierten Verbindung (Bezugssubstanz)
 σ = Substitutionskonstante
 ρ = Reaktionskonstante (=1 für Benzoesäure)

$\sigma > 0 \Rightarrow$ subst. Säure ist saurer als Benzoesäure (e-ziehender Substituent)
 $\sigma < 0 \Rightarrow$ subst. Säure ist weniger Sauer als Benzoesäure (e-schiebender Substituent)

$\rho > 0 \Rightarrow$ e-ziehender Substituent beschleunigt die Reaktion
 $\rho < 0 \Rightarrow$ e-schiebender Substituent beschleunigt die Reaktion

$|\rho| > 3 \Rightarrow$ ausgeprägter ionischer Charakter der Reaktion

Die einzelnen Werte für ρ und σ kann man aus Vergleichsmessungen berechnen. Daraus kann man dann Schlußfolgerungen für den Reaktionsverlauf ziehen.

Hammond-Prinzip

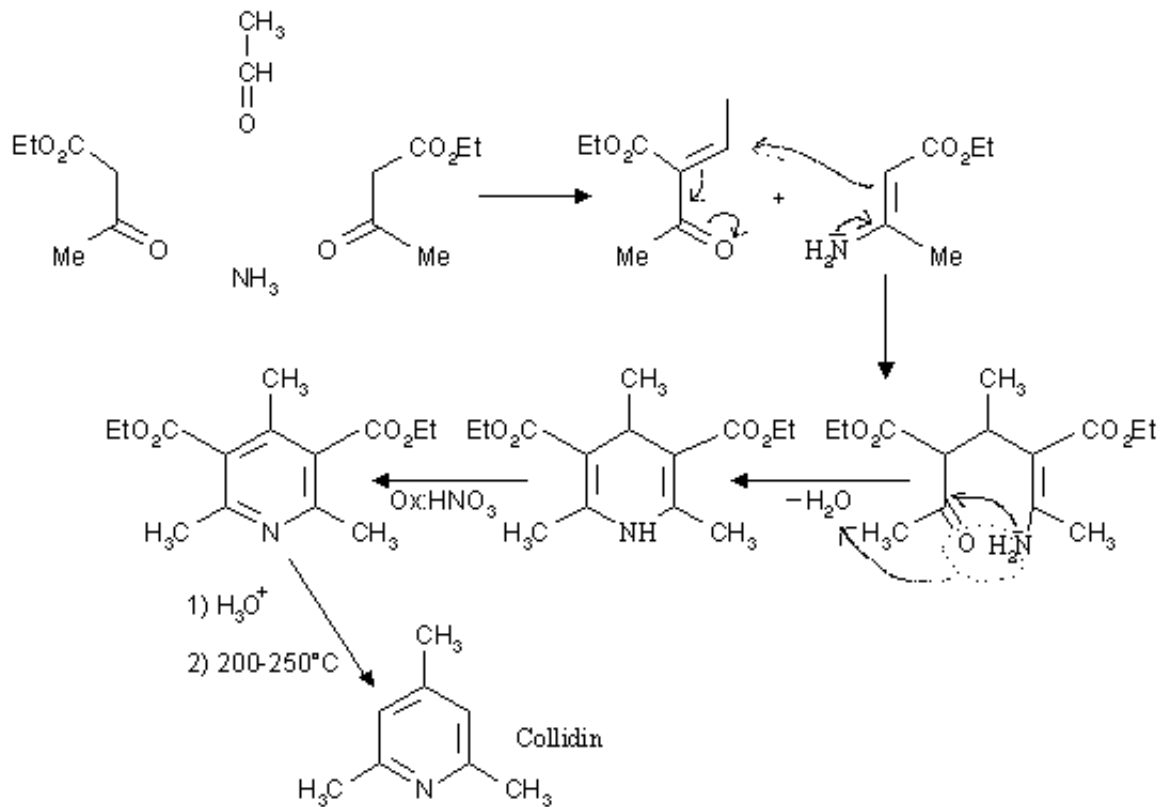
Aussagen über Übergangszustände. Das Hammond-Prinzip kann man auf verschiedene Arten formulieren:

- Der Übergangszustand ist dem weniger stabilen Reaktionspartnern ähnlich.
- Der Übergangszustand ist der Zwischenstufe ähnlich.
- Was die Zwischenstufe stabilisiert, stabilisiert auch den Übergangszustand.

Sprich: wenn man weiß wie die Zwischenstufe aussieht, dann kann man gezielt die Energie des Übergangszustandes herabsetzen, also die Aktivierungsenergie senken.

Hantzsch-Pyridin-Synthese

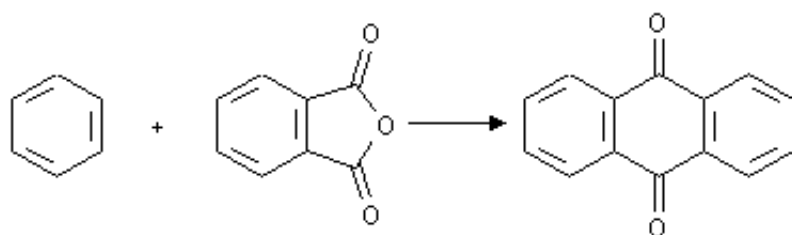
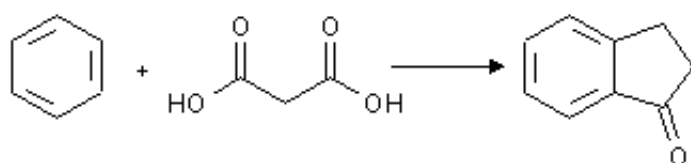
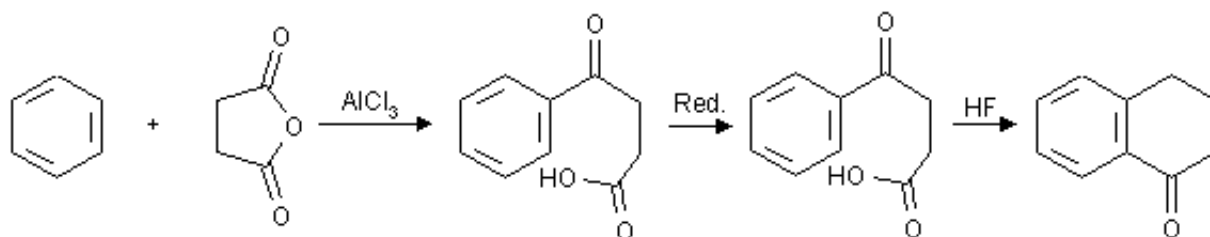
Synthese von (symmetrischen) Pyridinderivaten durch cyclische Kondensation von beta-Ketoestern, Ammoniak und einem Aldehyd.



Haworth-Reaktion

[Friedel-Crafts-Acylierung](#) ausgehend von Dicarbonsäuren.

Zum Entziehen des Wassers setzt man HF oder PPA (**P**oly**P**hosphor**A**cid) ein.

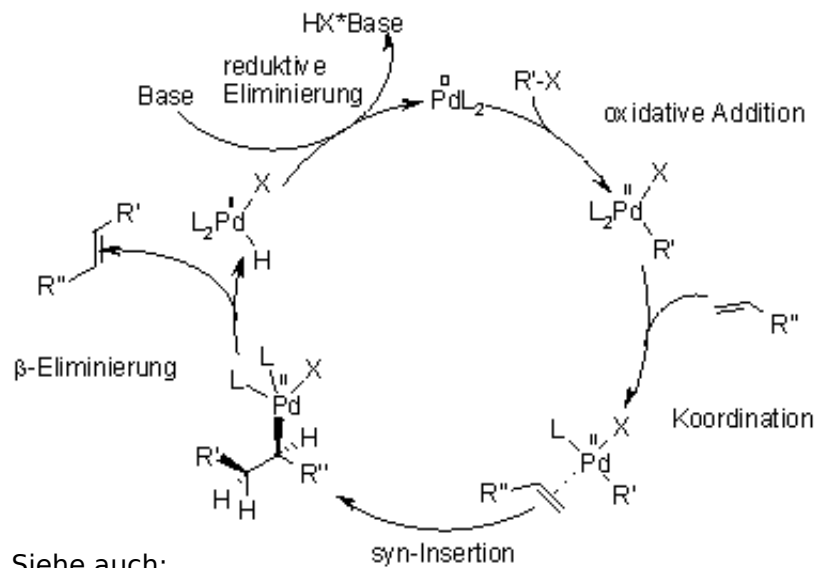
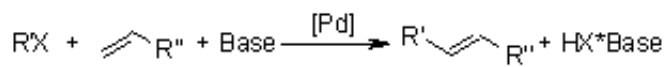


Siehe auch:

- [Friedel-Crafts-Acylierung](#)

Heck-Reaktion

Kupplung eines Halogenids mit einem Olefin. Als Katalysator wird Pd(0) verwendet.

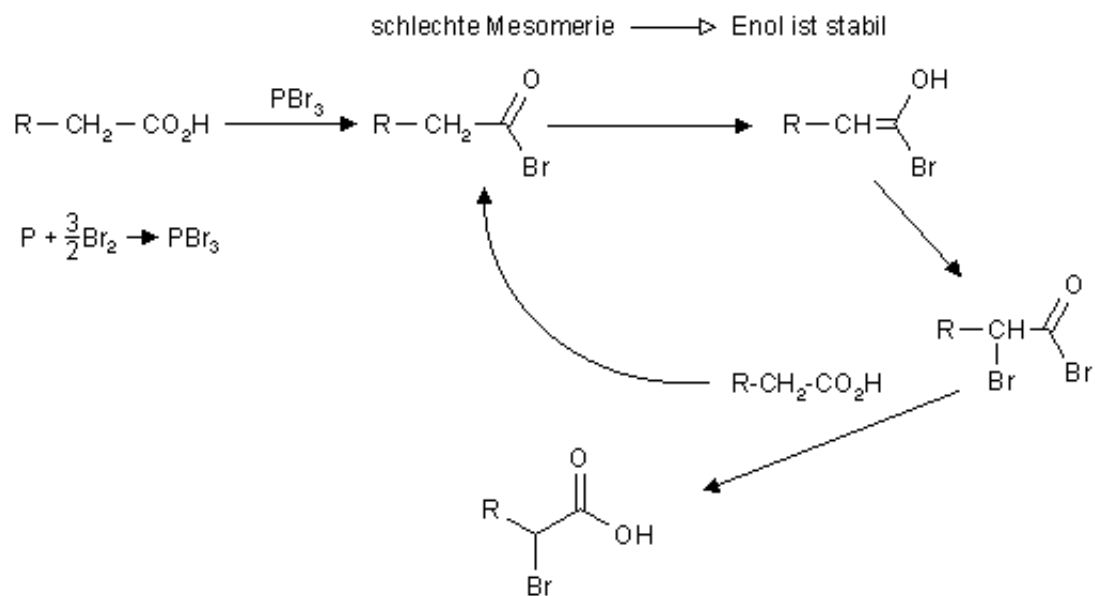


Siehe auch:

- [Nigishi-Zipper](#)

Hell-Vollhardt-Zelinsky

Darstellung von alpha-Halogen-Carbonsäuren.
 Als Katalysator gibt man Phosphor dazu.



Hinsberg-Reaktion

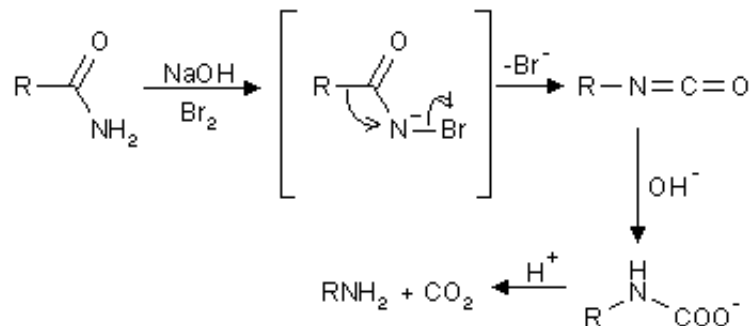
Reaktion zur Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen.
Dazu setzt man das Amin mit Tosylchlorid um.

- tertiäre Amine reagieren nicht: man erhält keinen Niederschlag
- sekundäre Amine: die Toluolsulfonamide sind unlöslich in Lauge
- primäre Amine: die Toluolsulfonamide sind löslich in Lauge

Behandelt man die Toluolsulfonamide mit Mineralsäure kann man den Tosylrest wieder abspalten und man erhält die Amine.

Hofmann-Abbau

Decarboxylierender Abbau von Carbonsäureaminen zum Amin mit NaOH und Br₂ (:=NaOBr).



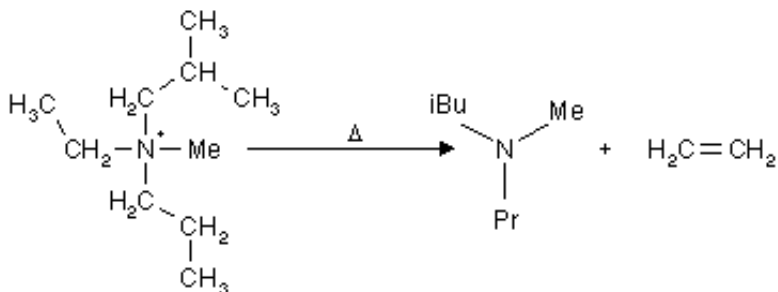
Siehe auch:

- [Curtius-Abbau](#)
- [Schmidt-Abbau](#)

Nicht verwechseln sollte man den Namensgeber dieser Reaktion [August Wilhelm von Hofmann](#), 1818 in Gießen geboren, mit seinem Namensvetter Fritz Hofmann. Dem [Chemiker Fritz Hofmann](#) war die bahnbrechende Erfindung mit dem synthetischen Kautschuk Buna gelungen, 1909 bekam er dafür das Patent. Schon davor kamen aus einer Versuchsreihe mit [Kautschuk](#) die Franzosen Macquer/Hérissaut 1765 zur Herstellung von Gummischläuchen und Gummischuhen.

Hofmann-Eliminierung

Thermische Elimination eines Alkens aus einem Tetraalkylamoniumion. Es entsteht dabei immer das niedersubstituierteste Alkyl.

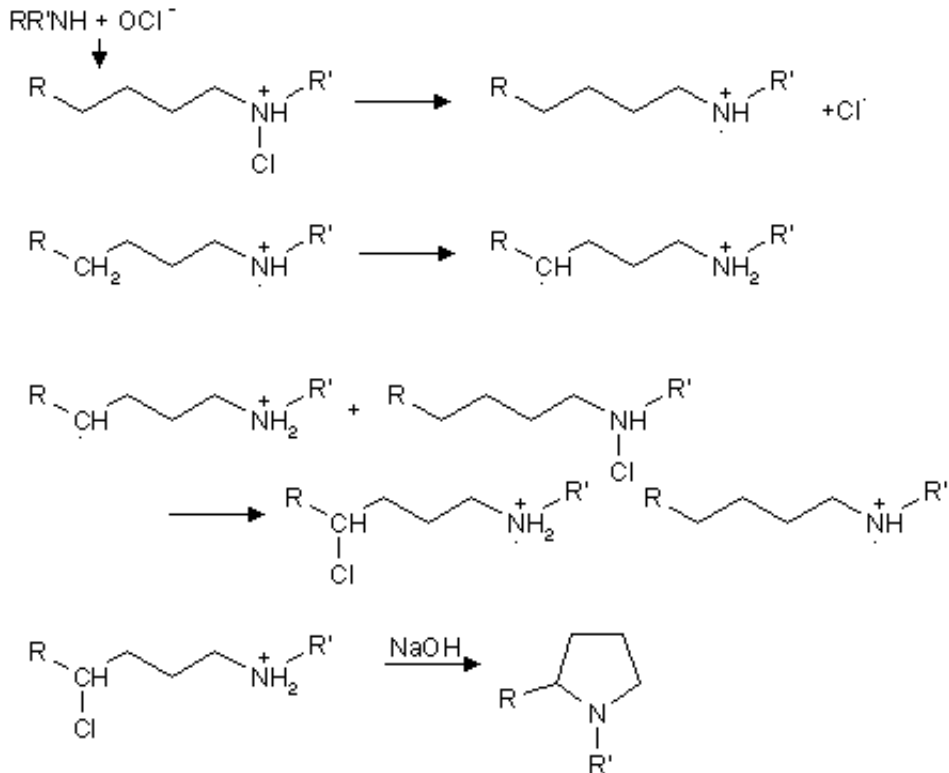


Siehe auch:

- [Cope-Eliminierung](#)
- [Esterpyrolyse](#)
- [Hofmann/Saytzev-Produkt](#)
- [Tschugajeff-Reaktion](#)

Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion

Radikalinitiierte Zersetzung von N-Halogenaminen in saurer Lösung. Die Reaktion läuft über delta-Halogenamine, die in der Regel durch intramolekulare nucleophile Substitution zu Pyrrolidinen zerfallen.



Literatur:

- M. E. Wolff, *Chem. Rev.*, **1963**, 63, 55
- Stella, *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 368-80, [*Angew. Chem. Int. Ed.*, 22, 337-50]

Hofmann/Saytzev-Produkt

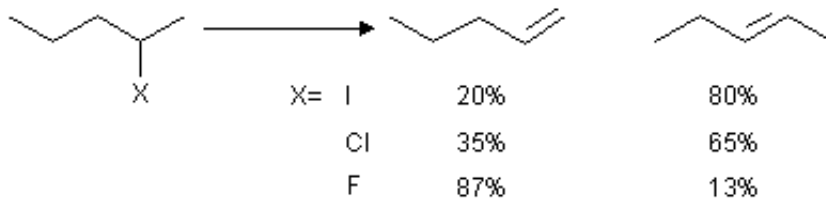
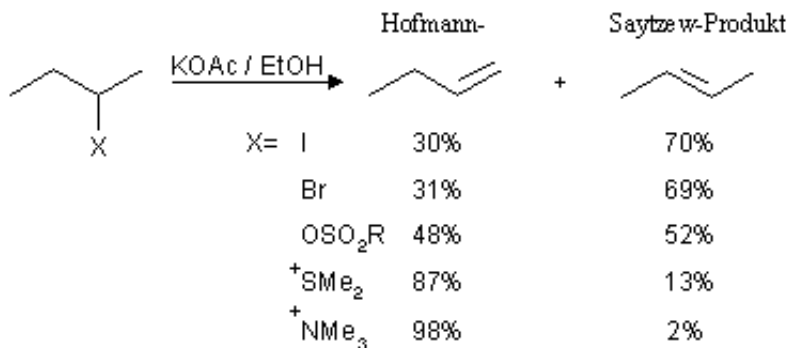
Hofmann-Produkt: endständiges (niedersubstituiertes) Alken bei einer Eliminierung.

Saytzev-Produkt: hochsubstituiertes Alken als Eliminierungsprodukt (thermodynamisch stabiler).

Welches Produkt bevorzugt gebildet wird hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab:

- der acidität der Protonen
- sterische Effekte

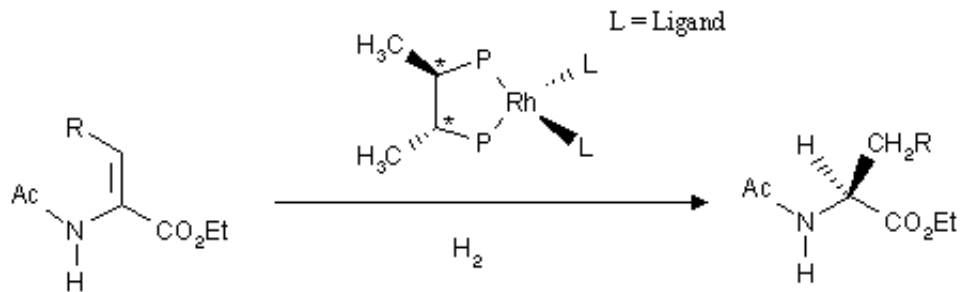
Der zweite Grund ist leicht einzusehen: arbeitet man mit einer sterisch anspruchsvollen Base (z.B. KOAc), so kann diese nur das endständige Proton "abpflücken". Beim ersten Grund geht man davon aus, daß ein stark elektronegativer Substituent die C-H Bindung der terminalen $-\text{CH}_3$ -Gruppe schwächt und so eines dieser Protonen leichter abspaltet.



Homogener Katalysator

Katalysator, der homogen (als einzelne Teilchen solvatisiert) in Lösung vorliegt (also nicht kolloidal wie etwa Pt).

Man kann hier besonders gut mit enantioselektiven Katalysatoren arbeiten.



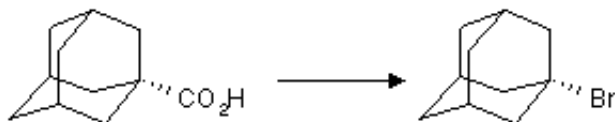
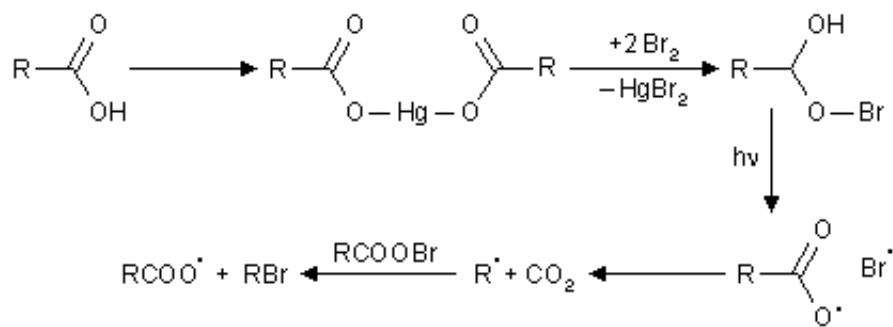
Siehe auch:

- [Adams-Katalysator](#)
- [Wilkinson-Katalysator](#)

Hunsdiecker

Darstellung von Alkylhalogeniden aus Carbonsäuren.

Als Katalysator verwendet man HgO oder Ag₂O. Außerdem wird, da es ein Radikalmechanismus, belichtet.



Hydride

Eine kleine Zusammenstellung von verschiedenen Hydrid-Reagenzien und deren Reaktionen.

Reagenz	-C(O)Cl	-CHO	R-C(O)-R°	-CO ₂ R	-C(O)-NH ₂	-CO ₂ ⁻
LiAlH ₄	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	R-CH(OH)-R°	-CH ₂ OH	-CH ₂ -NH ₂	-CH ₂ OH
LiAlH(tBuO) ₃	^{*)} -CHO	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	⁺⁾ -CH ₂ OH	⁺⁾ -CHO	k.R.
NaBH ₄	k.R.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	⁺⁾ -CH ₂ OH	k.R.	k.R.
NaBH ₃ CN	k.R.	⁺⁾ -CH ₂ OH	k.R.	k.R.	k.R.	k.R.
B ₂ H ₆	k.R.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	k.R.	-CH ₂ -NH ₂	-CH ₂ OH
AlH ₃	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ -NH ₂	-CH ₂ OH

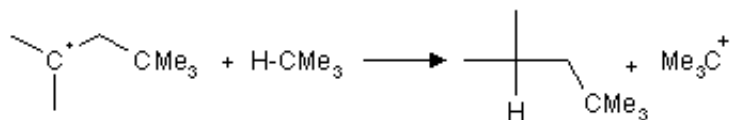
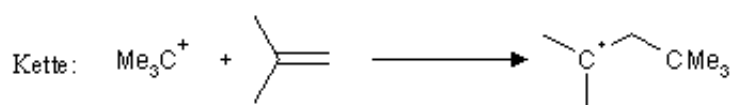
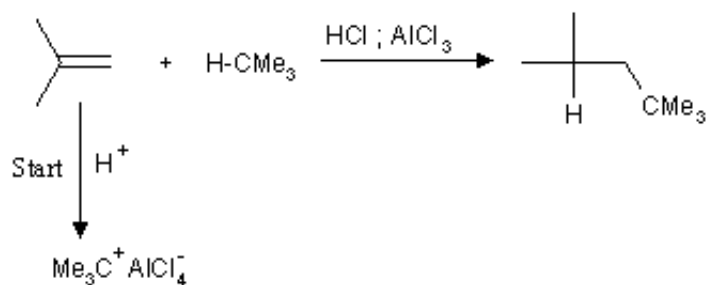
^{*)}stöchiometrische Mengen/niedrige Temperatur

⁺⁾ langsame Reaktion

k.R. = keine Reaktion

Ipatieff-Reaktion

DC-H-Addition an eine Doppelbindung.



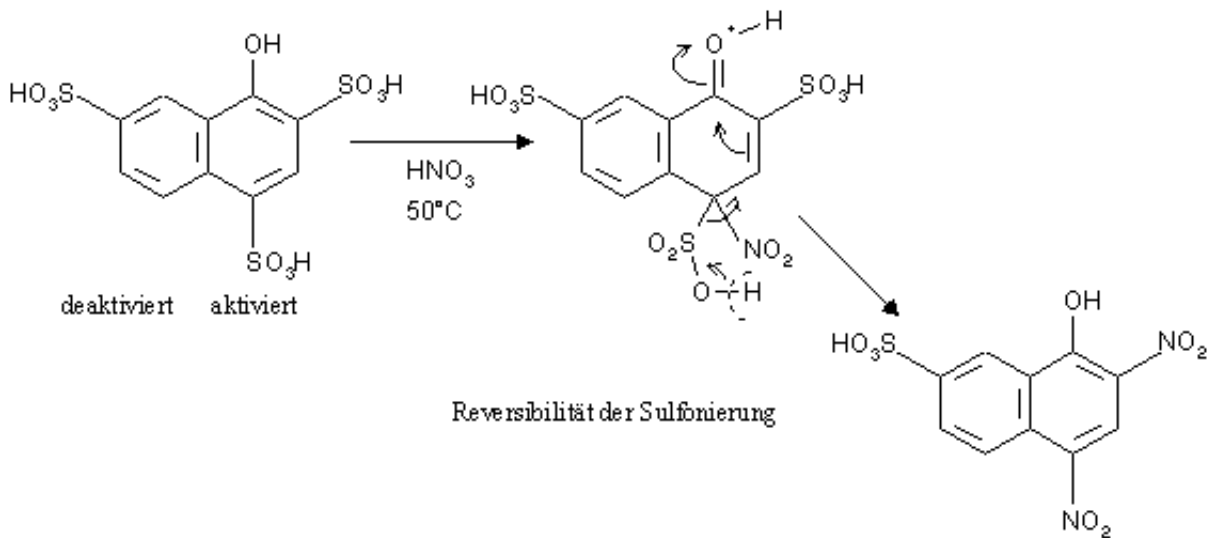
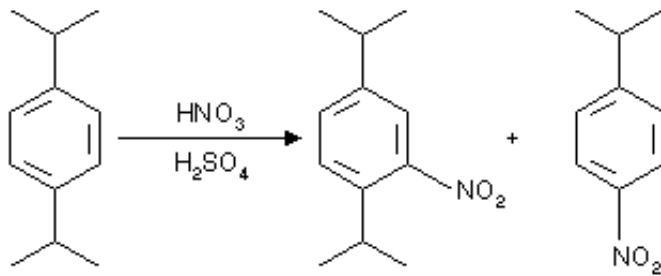
IPSO-Substitution

Austauschreaktion an einem Aromaten.

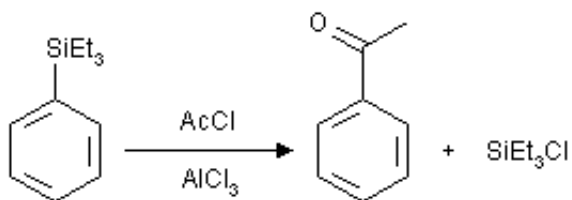
Damit die Reaktion ablaufen kann, muß die Abgangsgruppe frei stabil sein.

Der Vorteil der Reaktion ist, daß

- die Reaktivität kontrollierbar ist
- es kaum Nebenprodukte gibt.



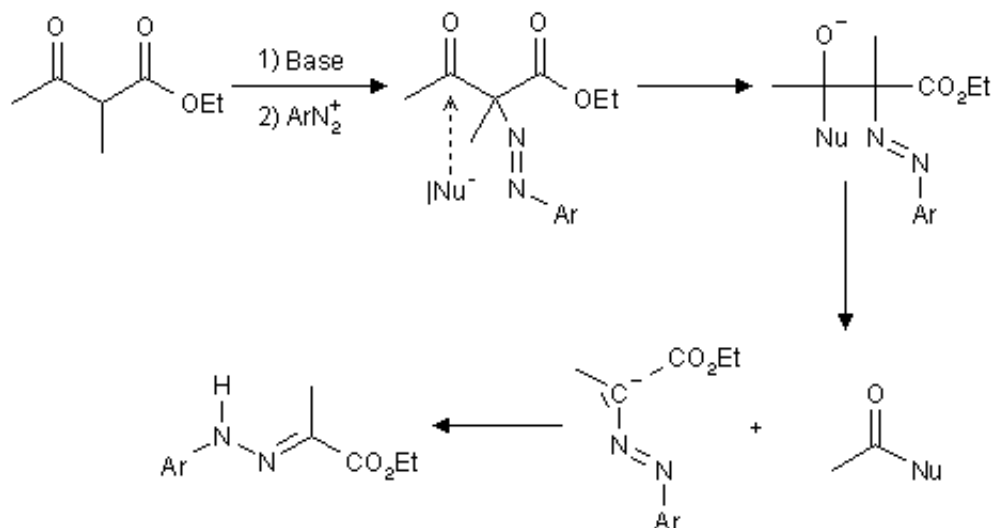
Si-Substituenten dirigieren in IPSO-Stellung.



Japp-Klingemann-Reaktion

Hydrazon-Bildung aus einem Diazoniumion.

Als Reaktionspartner benötigt man ein Molekül mit genau einem aciden Proton, das zwischen zwei aktivierenden Gruppen sitzt.

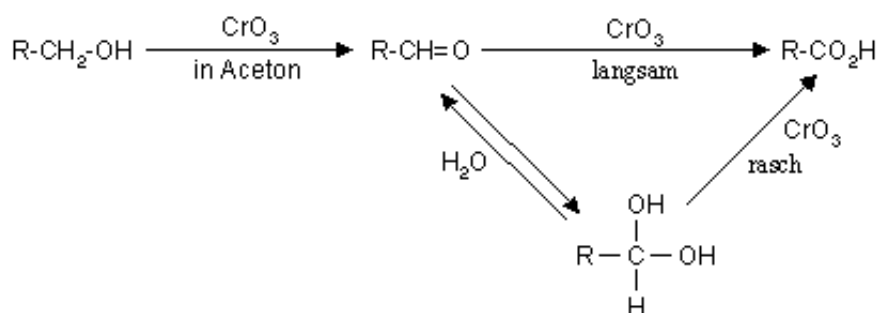


Jones-Oxidation

Oxidation von Alkoholen zum Keton/Aldehyd oder Säure (wenn nicht absolut wasserfrei gearbeitet wird).

Ist Wasser zugegen, so steht der Aldehyd im Gleichgewicht mit dem Hydrat. Dieses wird rasch zur Säure oxidiert.

Als Oxidationsreagenz verwendet man Chromschwefelsäure ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) in Aceton.

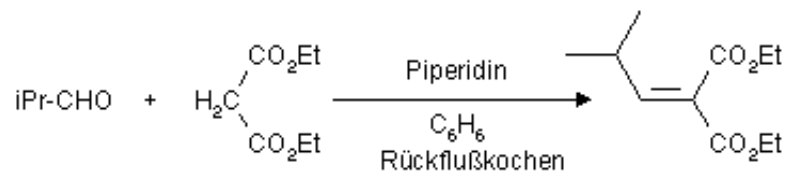


Siehe auch:

- [Collins-Reagenz](#)
- [Corey-Reagenz](#)

Knövenagel-Kondensation

Kondensation der aktiven Methylengruppe eines Malonsäurediesters mit einem Aldehyd oder Keton unter Bildung einer Doppelbindung.

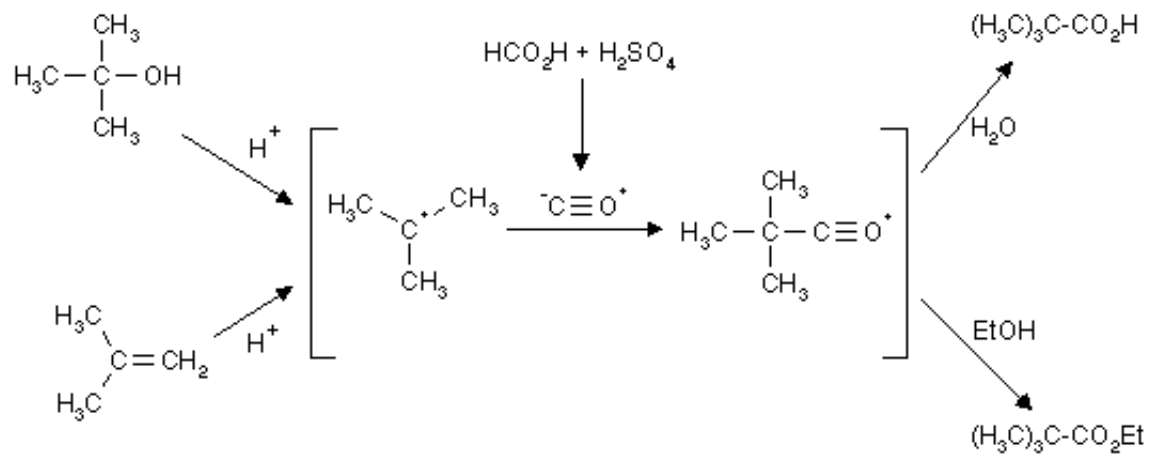


Siehe auch:

- [Perkin-Reaktion](#)
- [Stobbe-Kondensation](#)

Koch-Haaf-Reaktion

Darstellung von tert. Carbonsäuren aus einem tert. Alkohol oder einem Alken.

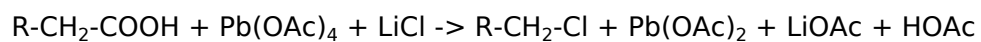


Siehe auch:

- [Ritter-Reaktion](#)

Kochi-Reaktion

[Oxidative Decarboxylierung](#) von Carbonsäuren mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ und LiCl .
Dabei entsteht das Alkylchlorid:



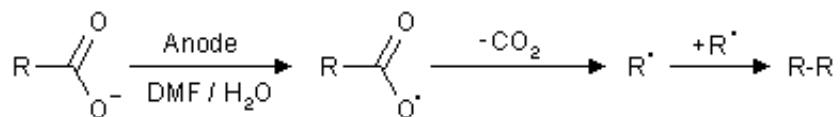
Siehe auch:

- [Hunsdiecker-Reaktion](#)
- [oxidative Decarboxylierung](#)

Kolbe-Elektrolyse

Elektrolyse von Carbonsäuren.

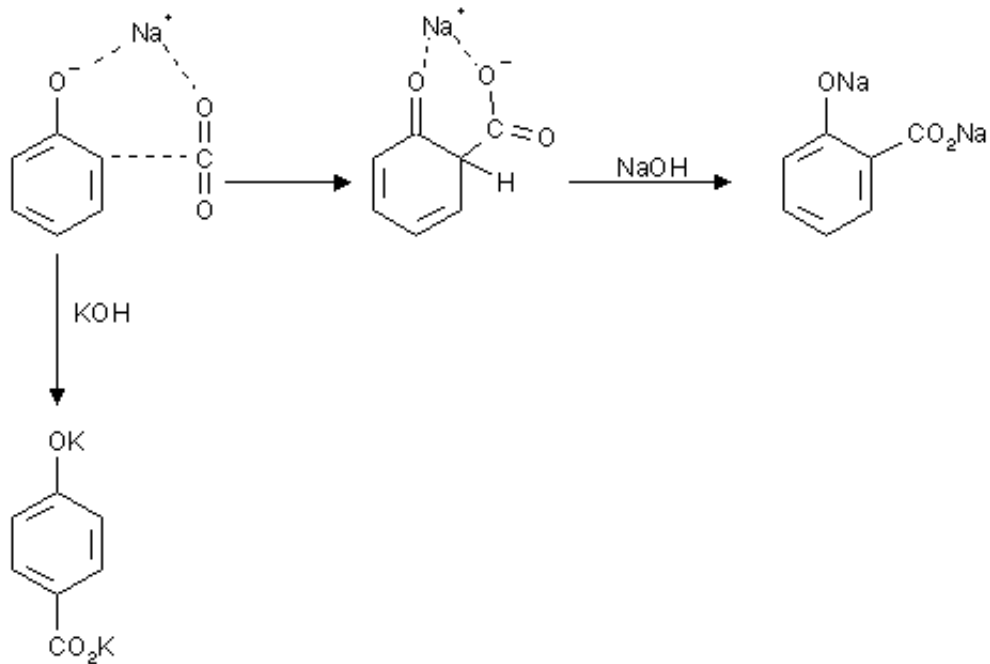
Bei der Reaktion wird CO_2 abgespalten. Die Alkylradikale dimerisieren zu symmetrischen Verbindungen.



Kolbe-Schmidt-Reaktion

Darstellung von o/p-Carbonsäurephenolen aus dem Na- oder K-Phenolat und CO_2 .

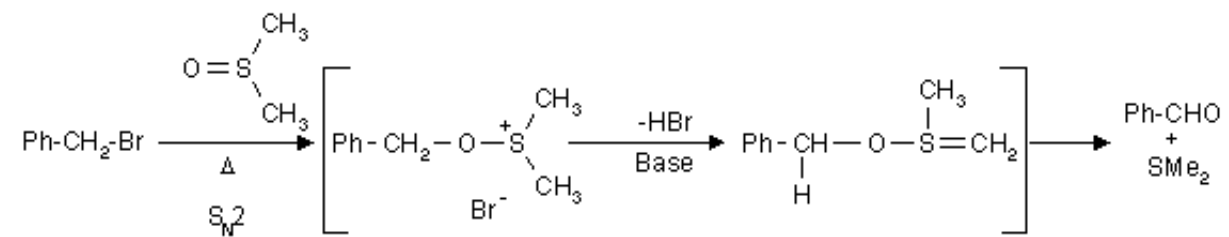
Bei Na-Phenolat kommt man zum Salicylat, das sich bei 510K in die (thermodynamisch günstigere) p-Hydroxybenzoesäure umlagert. Verwendet man K-Phenolat, so erhält man direkt die p-Hydroxybenzoesäure. Bei der Reaktion spielt also die Kationgröße eine entscheidende Rolle. Die Reaktion läuft nur noch bei den stark aktivierten Phenolen ab.



Kornblum-Reaktion

Überführung von Halogeniden in Aldehyde.

Man arbeitet in DMSO, das auch gleichzeitig als Oxidationsmittel reagiert.

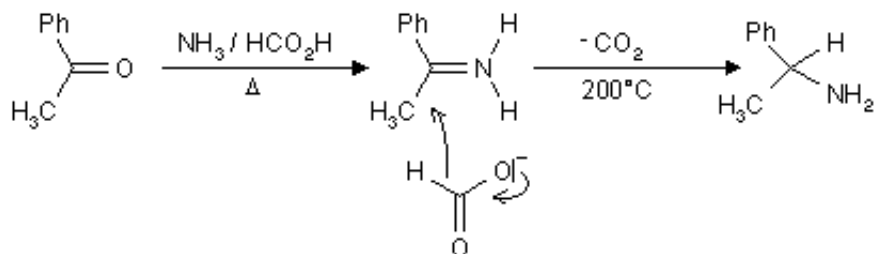


Siehe auch:

- [Sommelet-Reaktion](#)

Leuckart-Wallach-Reaktion

Reduktive Aminierung von Ketonen.



Siehe auch:

- [Eschweiler-Clarke-Reaktion](#)
- [Gabriel-Synthese](#)

Lindlar-Katalysator

Vergifteter Katalysator zur Hydrierung.

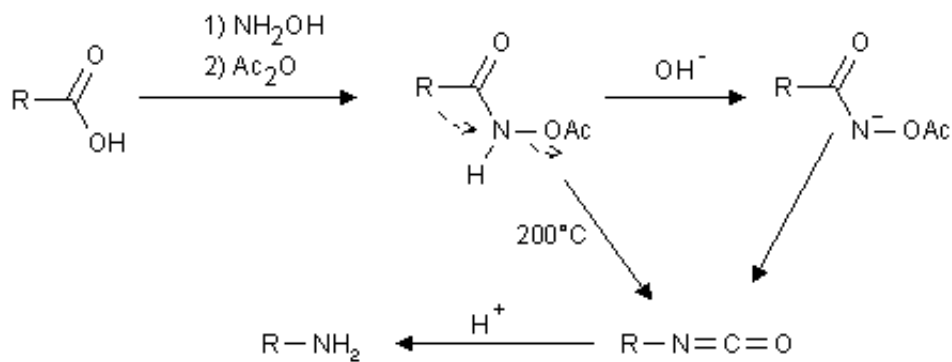
Durch Zusatz von zum Beispiel BaSO_4 zu Pd erreicht man eine Verminderte Reaktivität. Dies macht man sich zum Beispiel bei der [Rosenmund-Reduktion](#) zu nutze.

Siehe auch:

- [Adams-Katalysator](#)
- [homogener Katalysator](#)
- [Raney-Nickel](#)
- [Wilkinson Katalysator](#)

Lossen-Umlagerung

Abbau von Hydroxamsäuren zum primären Amin.

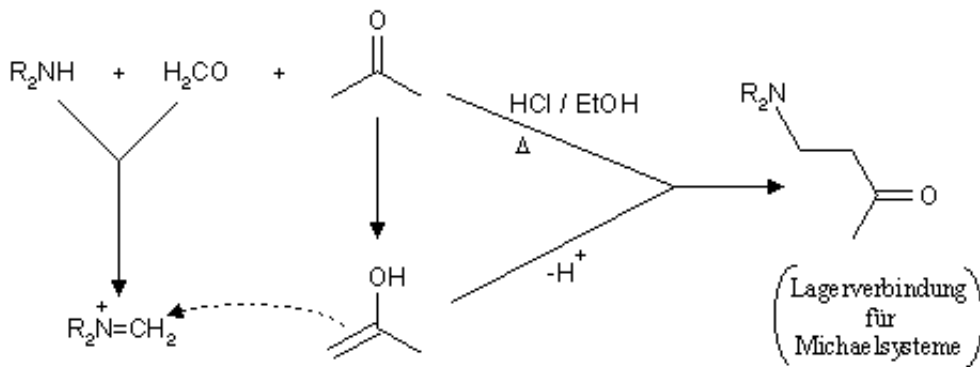


Siehe auch:

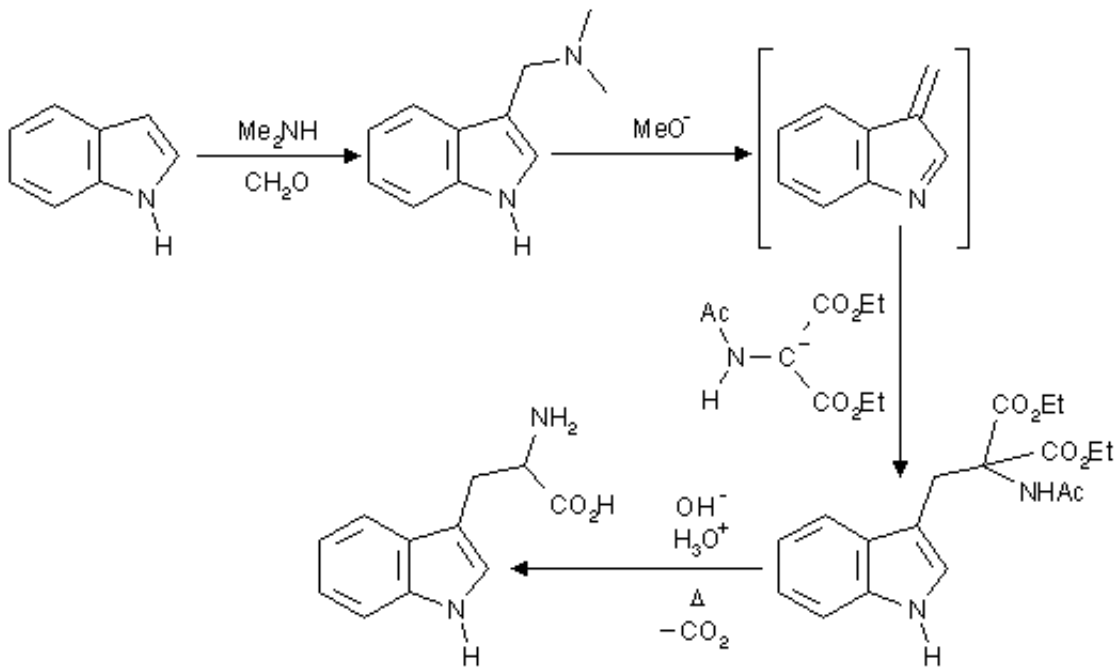
- [Curtius-Abbau](#)
- [Hofmann-Abbau](#)
- [Schmidt-Abbau](#)

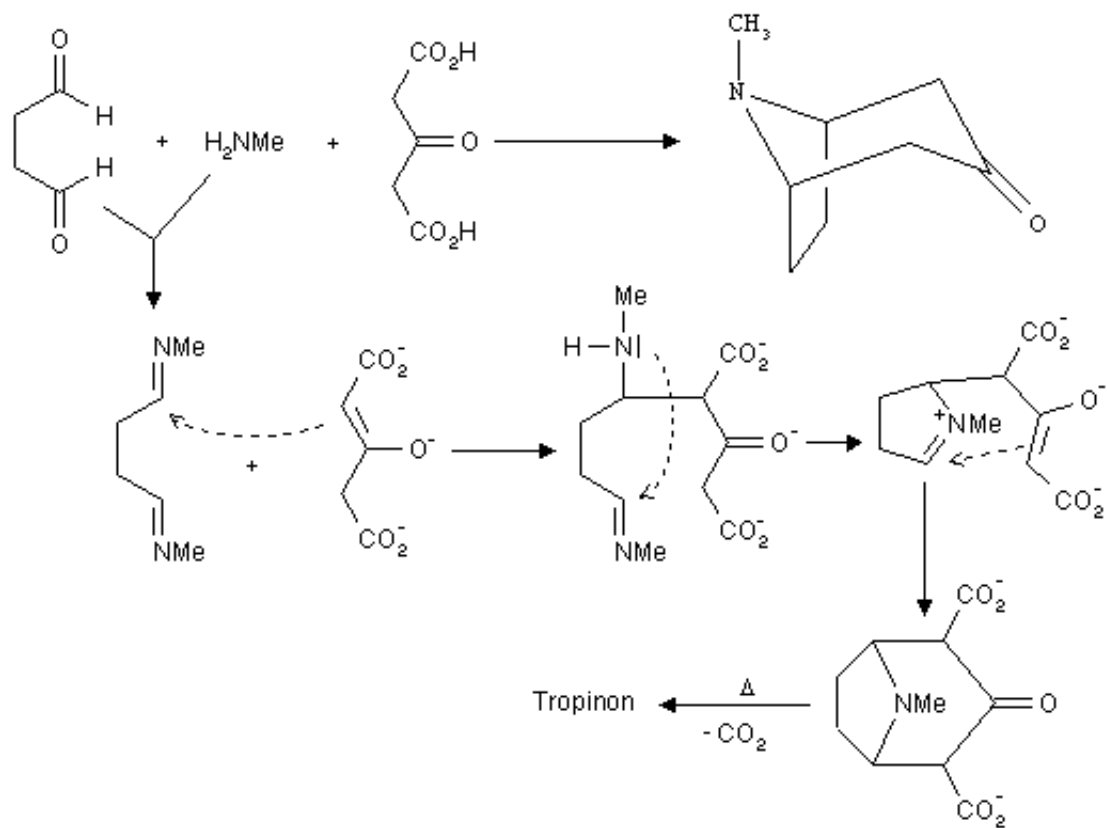
Mannich-Reaktion

Addition eines Amins und einem Keton/Aldehyd an ein Enol.



Auf diese Weise kann man zum Beispiel Tryptophan oder Tropinon darstellen:





Markownikow-Regel

Regel zur Vorhersage von Additionsprodukten (Halogenwasserstoff an Doppelbindung). Bei der Addition von Halogenwasserstoffen an eine unsubstituierte Doppelbindung wird das Halogenatom generell an dashöher substituierte C-Atom gebunden.

bzw.:

Das H-Atom wird bei einer HX-Addition immer an das H-reichere C-Atom angelagert.

Diese Regeln sind leicht verständlich, wenn man sich die gebildeten Zwischenstufen anschaut: bei der Additionsreaktion entsteht eine kationische Zwischenstufe. Die positive Ladung ist aber an einem dreifachsubstituierten C-Atom besser stabilisiert (Hyperkonjugation; +I-Effekt der Alkylgruppen) als an einem zweifachsubstituierten (und an dem besser als an einem primären C-Atom).

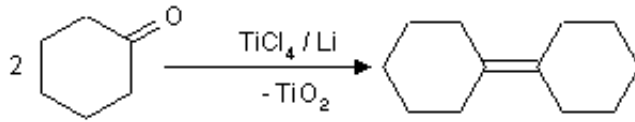
Die Regel gilt also nur, wenn man unsubstituierte Verbindungen hat. Sind zum Beispiel an die Doppelbindung stark elektronegative Substituenten gebunden (-> -I-Effekt), dann kann es zur *anti*-Markownikow-Addition kommen.

Wie substituiert wird hängt also immer von der gebildeten Zwischenstufe ab, und wie gut diese stabilisiert ist.

Bei einem unsubstituierten Alken kann man HX auch *anti*-Markownikow addieren, indem man eine **radikalische** Substitution durchführt. Bei dieser Reaktion greift das Chlorid-Radikal zuerst an (und nicht der Wasserstoff). Es entsteht wieder die stabilere Zwischenstufe - die gleiche wie bei der kationischen Addition, nur daß diesmal statt eiben Proton ein Chlor addiert wurde.

McMurray-Reaktion

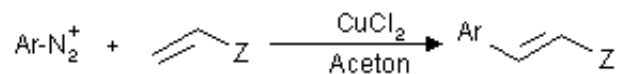
Dimerisierende Reduktion von Ketonen mit TiCl_4/Li .



Meerwein Arylierung

Arylierung von [Michaelssystemen](#) mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Cu(II)-Salzen. Das Cu-Salz dient als Redoxkatalysator. Wahrscheinlich wird im ersten Schritt das Cu(II) zu Cu(I) von Aceton reduziert.

Der Mechanismus ist gleiche wie bei einer [Sandmeyer-Reaktion](#).



Z: e⁻-ziehende Gruppe
z.B. CN; CO₂R; C(O)R

Siehe auch:

- [Sandmeyer-Reaktion](#)

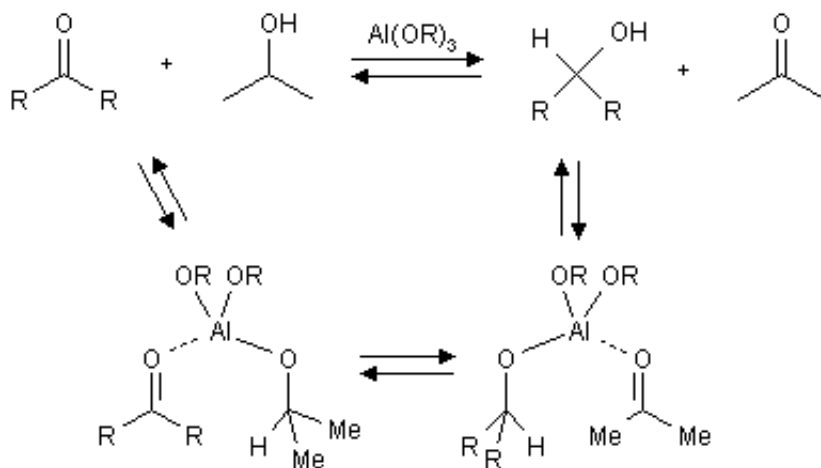
Meerwein-Ponndorf-Verley Reduktion

Reduktion von Ketonen zu Alkoholen mit Isopropanol.

Die Reaktion ist reversibel und somit nur über einen deutlichen Isopropanolüberschuß steuerbar.

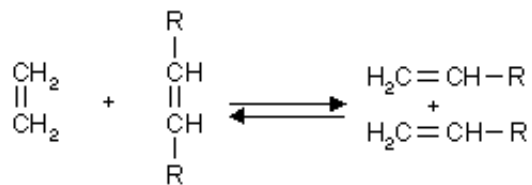
Läuft die Reaktion in die "andere" Richtung, dann ist es die sogenannte [Oppenauer-Reaktion](#).

Die Reaktion ist selektiv für Ketone und Aldehyde.

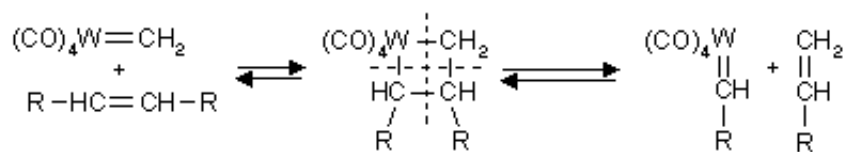


Metathese

Darstellung von endständigen Alkenen aus Ethen und symmetrischen Alkenen.
 Als Katalysator setzt man $(\text{CO})_4\text{W}=\text{CH}_2$ ein.



abhängig von R \rightarrow Thermodynamik

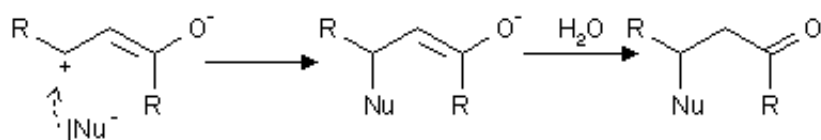
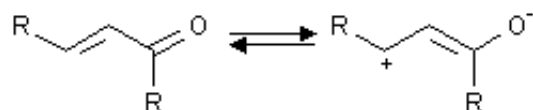


Michaeladdition und Michaelssystem

Michaelssysteme sind im engeren Sinn alpha-beta-ungesättigte Carbonylverbindungen. Im allgemeinerem Fall kann man für die Carbonylgruppe auch andere Gruppen mit einem -M-Effekt einsetzen.

Dadurch ist das beta-C-Atom elektropositiv und somit ein guter Angriffsort für Nucleophile.

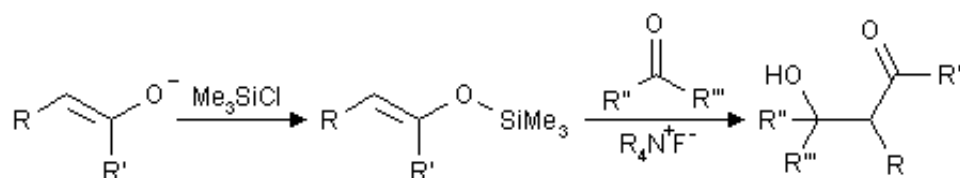
Solche Systeme kommen bei vielen Reaktionen vor und finden somit eine breite Anwendung (z.B. bei der [Hantzsch Pyridin-Sythese](#), der [Robinson-Anellierung](#) oder [Skraupschen Chinolin-Synthese](#)).



Mukaiyama-Reaktion

"Aldoladdition" über Silylenolether. Diese sind keine starken Nucleophile, so daß sie nicht weiter kondensieren. So ist eine gezieltere Synthese möglich.

Von Ketonen stellt man mit Basen ein Enolgleichgewicht ein. Das gebildete Enolat wird mit Me_3SiCl abgefangen. Diese (definierte) Verbindung wird isoliert. Dann kann die TMS-Gruppe mit KF oder N^+Li abgespalten werden und ein Elektrophil zugegeben werden.

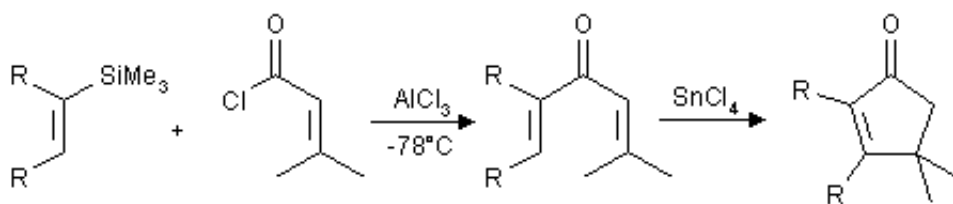
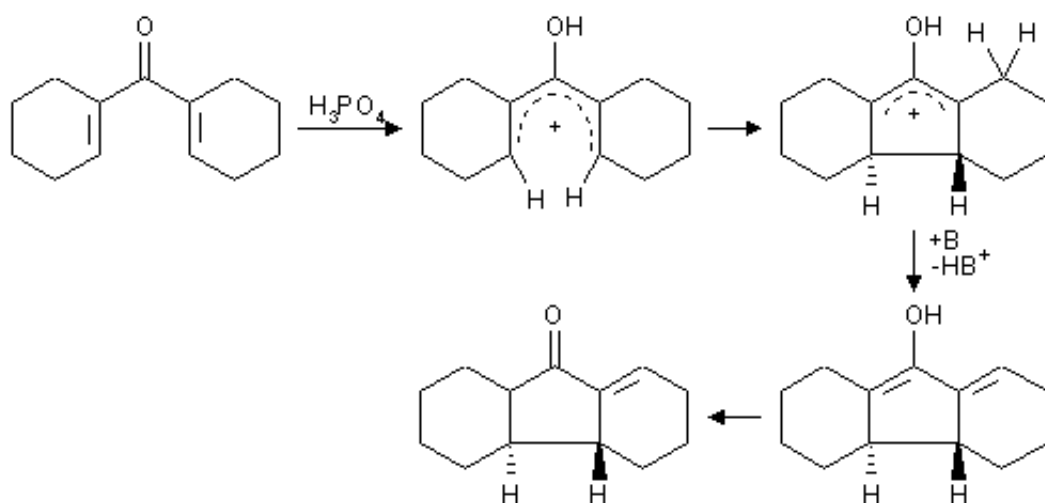


Siehe auch:

- [Acyloin-Kondensation / Rühlmann-Variante](#)

Nazarov-Cyclisierung

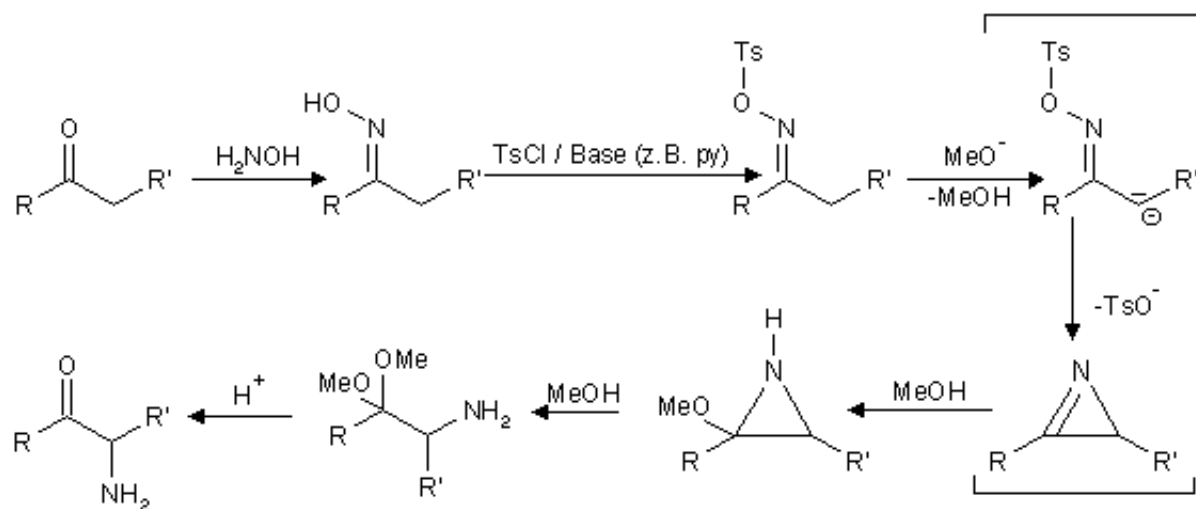
Cyclisierung von Divinylketonen.



Neber-Umlagerung

Alpha-Aminierung eines Carbonyls. Der Name ist historisch bedingt, da man früher meinte, daß es sich um eine Umlagerung handelt.

Als Reagenzen verwendet man 1. das Keton und 2. Hydroxylamin.

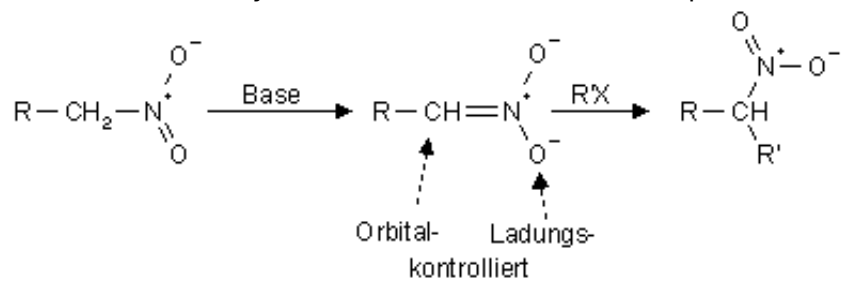


Siehe auch:

- [Beckmann-Umlagerung](#)

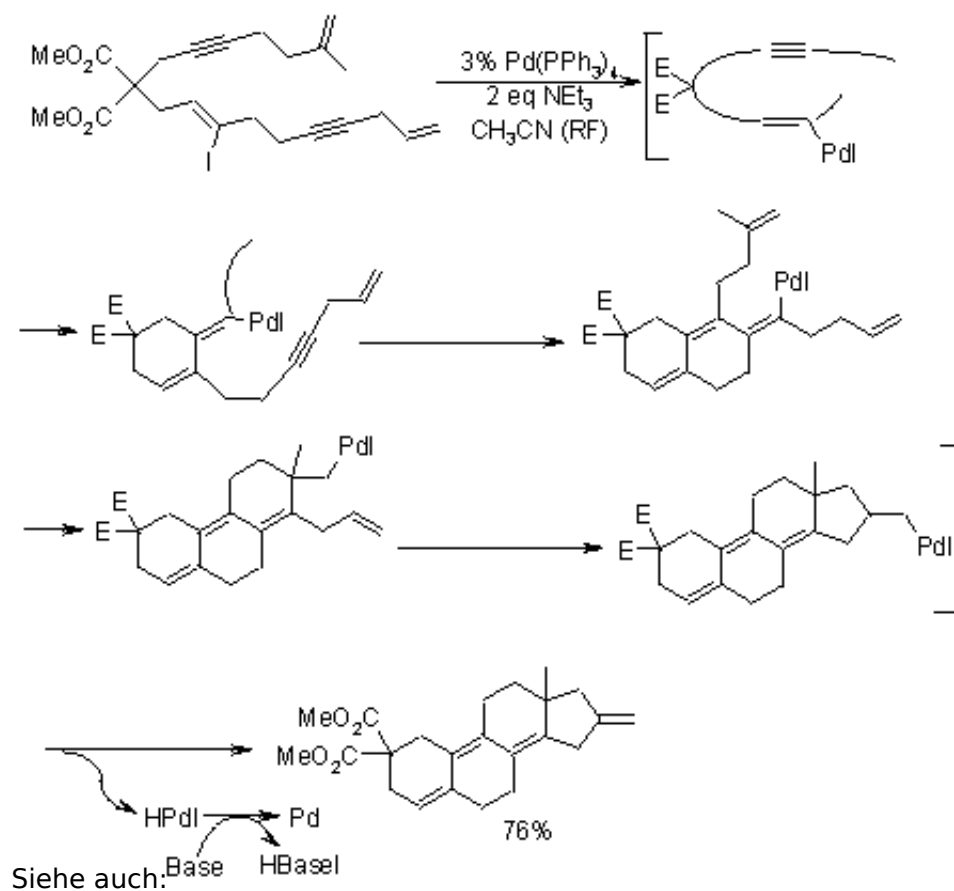
Nef-Reaktion

Reaktion von Nitroalkylen mit Base und einem Elektrophil.



Nigishi-Zipper

Eigentlich keine Reaktion.



- [Heck-Reaktion](#)

Nozaki-Hiyama-Kishi-Takai-Reaktion

Keine Beschreibung.

Siehe auch:

- [Takai](#)

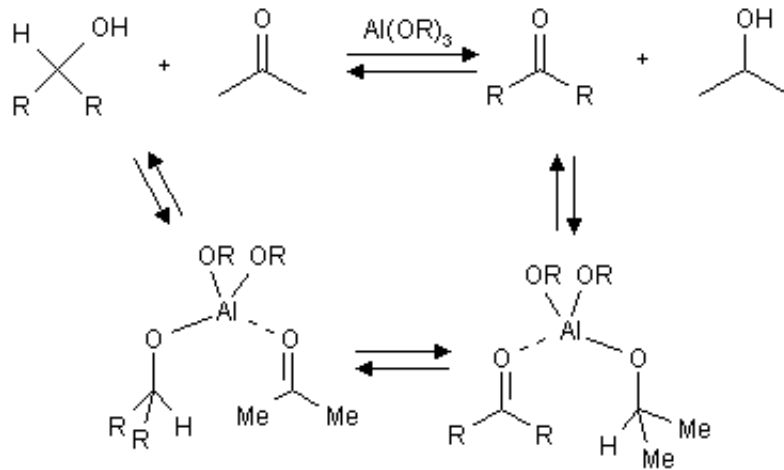
Oppenauer-Reaktion

Oxidation von Alkoholen zu Ketonen mit Aceton.

Die Reaktion ist reversibel und somit nur über einen deutlichen Acetonüberschuß steuerbar.

Läuft die Reaktion in die "andere" Richtung, dann ist es die sogenannte

[Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion](#).



Siehe auch:

- [Cannizzaro-Reaktion](#)
- [Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion](#)
- [Tischtschenko-Reaktion](#)

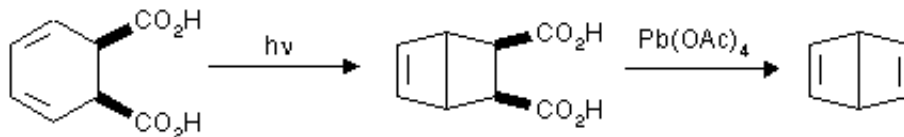
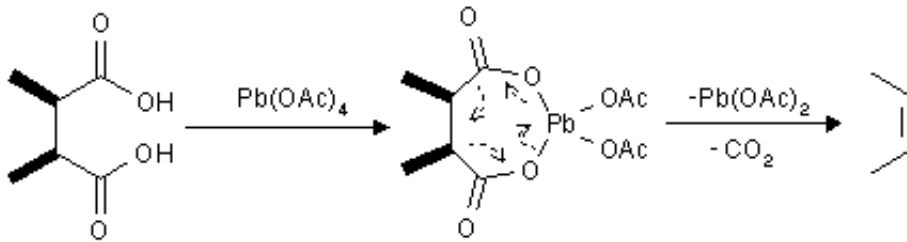
Oxidative Decarboxylierung

Decarboxylierung von Carbonsäuren mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$.

Die Reaktion verläuft stereospezifisch.

Setzt man bei der Reaktion noch LiCl zu, so erhält man den chlorierte Rest ([Kochi-Reaktion](#)

Mit Hilfe der Reaktion ist auch Dewar-Benzol zugänglich.

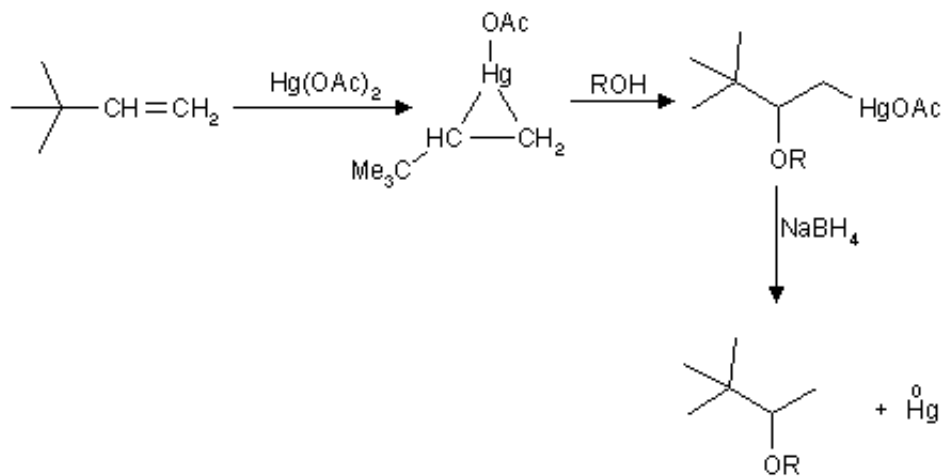


Siehe auch:

- [Kochi-Reaktion](#)

Oxymercurierung

Addition eines Alkohols an eine Doppelbindung.



Ozonolyse

[1.3-dipolare Addition](#) von Ozon an eine Doppelbindung.

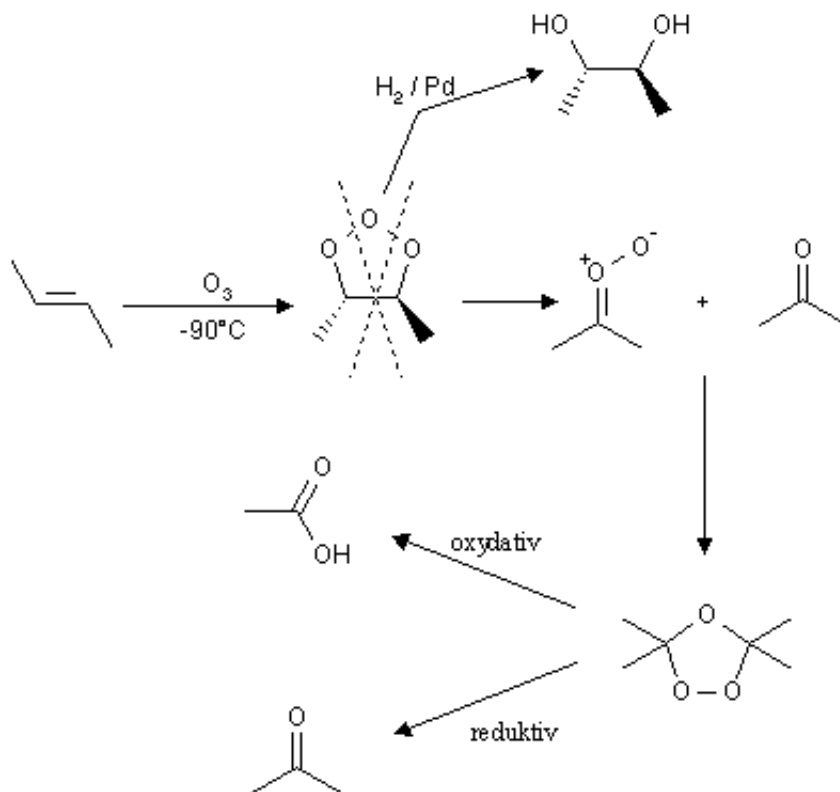
Das gebildete Primärozonid zerfällt in ein Keton und eine Peroxoverbindung. Diese beiden reagieren erneut zu einem Hetero-5-Ring. Dieser kann

- reaktiv: Na_2SO_3 ; NaI ; Ph_3P ; Me_2

oder

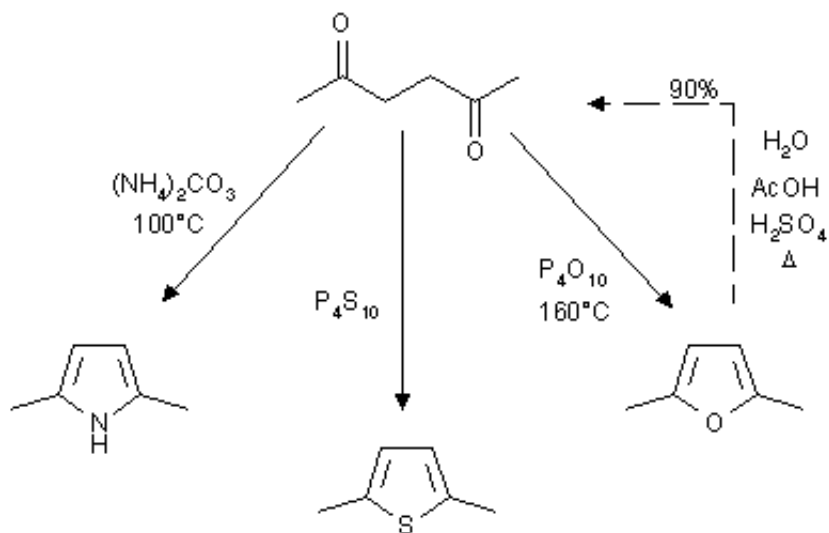
- oxydativ: H_2O_2 ; HCO_2H

gespalten werden.



Paal-Knorr-Synthese

Synthese von Heterocyclen aus Diketonen.
Je nach Reaktionsmedium kann man N, S oder O einbauen.



Peptide (Schutzgruppen)

Bei der Synthese von Peptiden muß man einmal die eine Aminogruppe schützen und eine Säuregruppe aktivieren (leichter als passivieren).

Nach der Reaktion muß die Schutzgruppe wieder entfernt werden. Die aktivierende Gruppe an der Säurefunktion wird durch eine andere Aminosäure ersetzt und somit bei der Reaktion schon abgespalten.

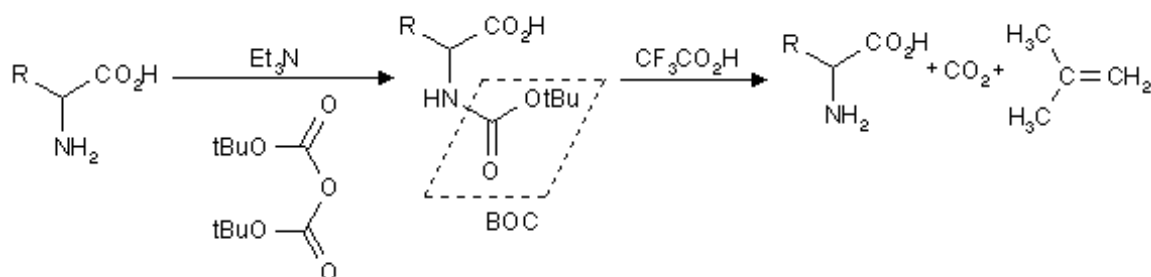
- **Aminogruppe:**

Die Schutzgruppe bewirkt, daß der Stickstoff "nicht mehr" nucleophil ist. Da die Aminosäure als Zwitterion vorliegt, muß man Base zugeben, damit kein Ammoniumion vorliegt.

Man verwendet zum Beispiel:

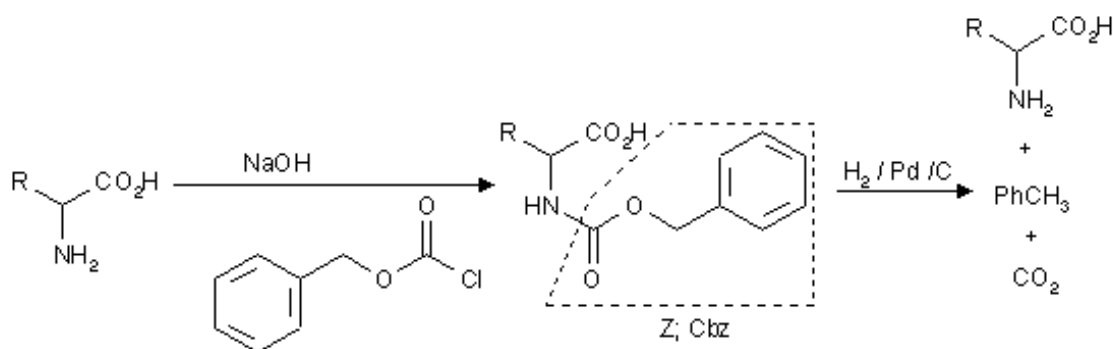
- **tert.-Butyloxycarbonyl-Methode:**

Als Schutzgruppe führt man den sogenannten BOC-Rest ein. Dieser wird nach der Reaktion leicht mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ abgespalten.



- **Benzylloxycarbonyl-Methode:**

Hier benutzt man als Schutzgruppe am Stickstoff den Benzylcarbonyl-Rest (früher Carbobenzoxy-Rest; kurz Cbz- oder Z-Rest). Die Gruppe wird nach der Reaktion durch katalytische Hydrierung abgespalten.

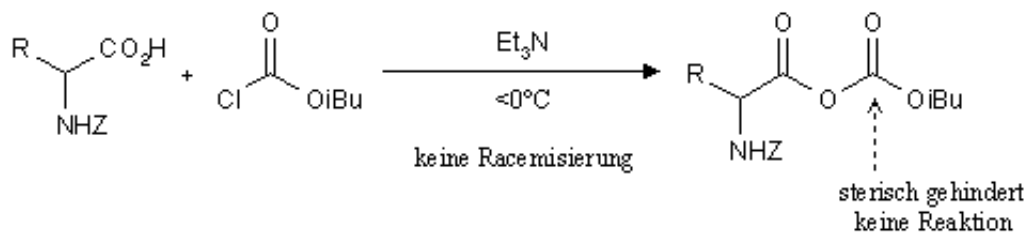


- **Säuregruppe:**

Die Säurefunktion wird durch geeignete Gruppen aktiviert. Man verwendet zum Beispiel die Chloride oder Azide.

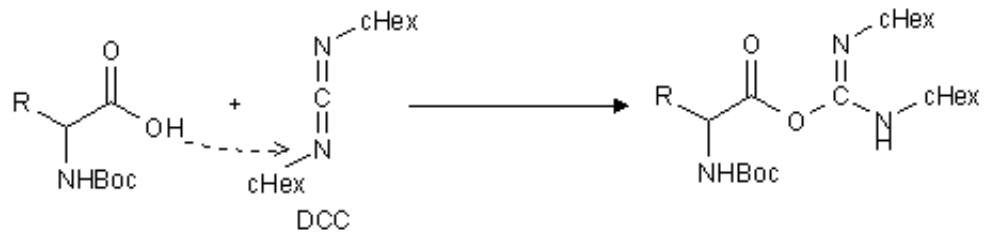
Schonend kann man mit folgenden Gruppen aktivieren:

- **Isobutyloxycarbonyl-Methode:**



◦ **Carbodiimid-Methode:**

Als aktivierende Gruppe verwendet man DCC (=Dicyclohexylcarbodiimid).



Zur Aminosäuresynthese siehe:

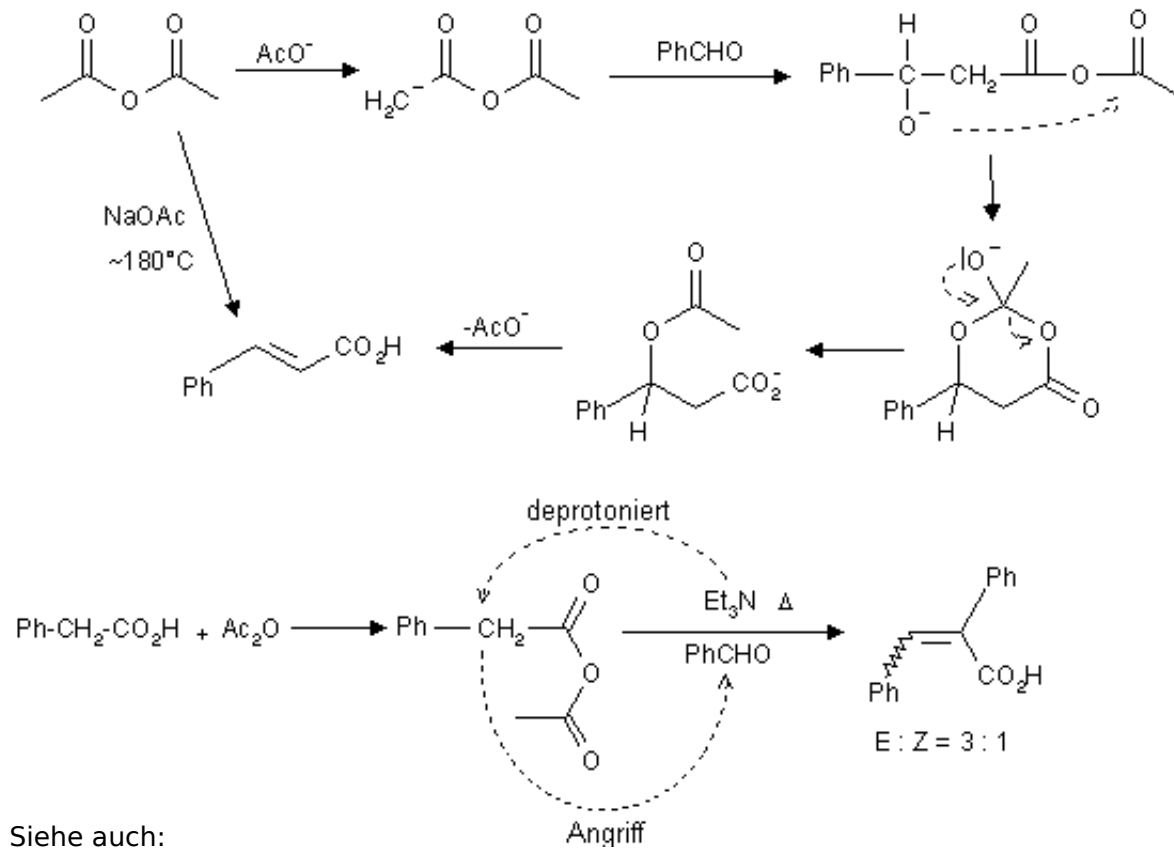
- [Erlenmeyer-Synthese](#)
- Streckersynthese

Zum Peptidabbau siehe:

- [Edman-Abbau](#)

Perkin-Reaktion

Umwandeln einer Carbonylfunktion in eine Doppelbindung.



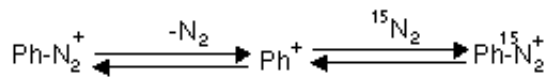
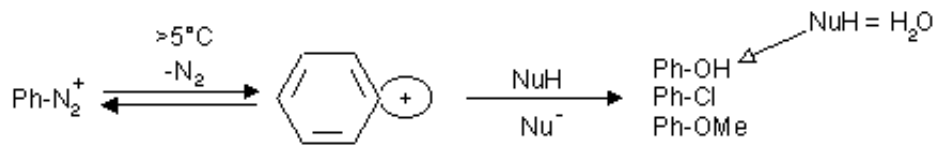
Siehe auch:

- [Knövenagel-Reaktion](#)
- [Stobbe-Kondensation](#)
- [Wittig-Reaktion](#)

Phenolverkochung

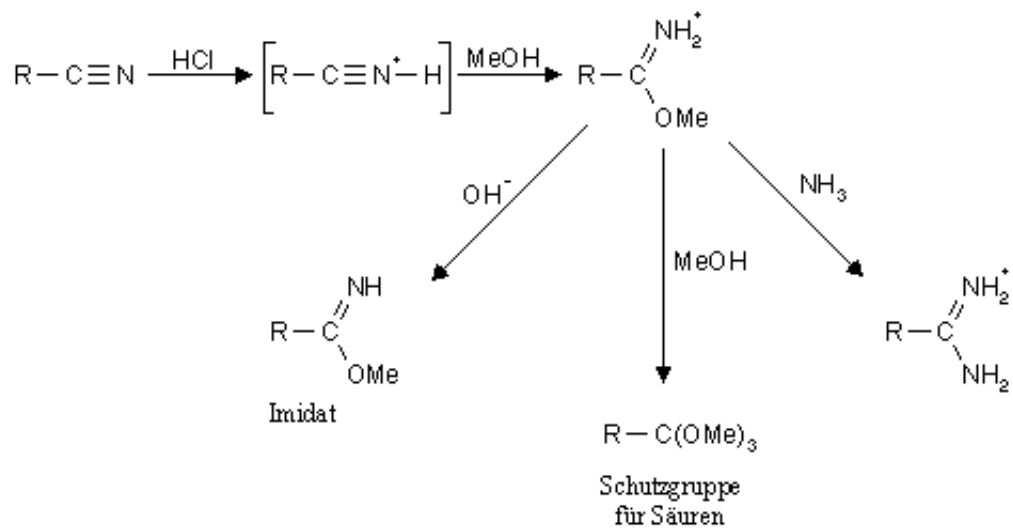
"Verkochung" von Aryldiazoniumsalzen.

Die Phenolverkochung ist normalerweise eine unerwünschte Nebenreaktion bei der Bildung von Diazoniumsalzen. Sie läuft bereits oberhalb von 5°C ab. Dabei spaltet sich N₂ vom Kern ab und es bildet sich ein hochreaktives Arylkation. Dieses reagiert auch wieder mit N₂ (!) zum Diazoniumsalz. Je nach anwesenden Nucleophilen kann man verschiedene Gruppen in den Kern einführen.



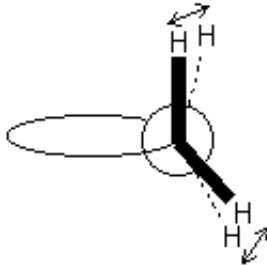
Pinner-Reaktion

Reaktion eines Nitrils mit (wasserfreiem) HCl-Gas in MeOH. Der gebildete Imidatanion heißt Pinner-Salz. Ausgehend von diesem kann man weitere Nucleophile addieren.



Pitzer-Spannung

Wechselwirkung von benachbarten H-Atomen an kleinen Ringen (bis zu 5-Ringen). Aufgrund der ekliptischen Konformation stoßen sich die H-Atome ab -> erhöhte Ringspannung. Pro Wechselwirkung sind es etwa 4-5 kcal/mol.

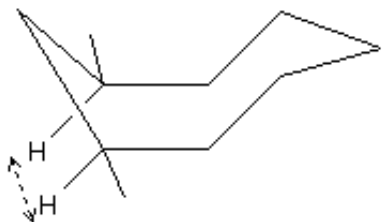


Siehe auch:

- [Bayer-Spannung](#)
- [Prelog-Spannung](#)

Prelog-Spannung / transannulare Wechselwirkungen

Wechselwirkung von nicht benachbarten (transannularen) H-Atomen an großen Ringen (7-12-Ring). Aufgrund der ungünstigen Konformation stoßen sich die H-Atome ab -> erhöhte Ringspannung.



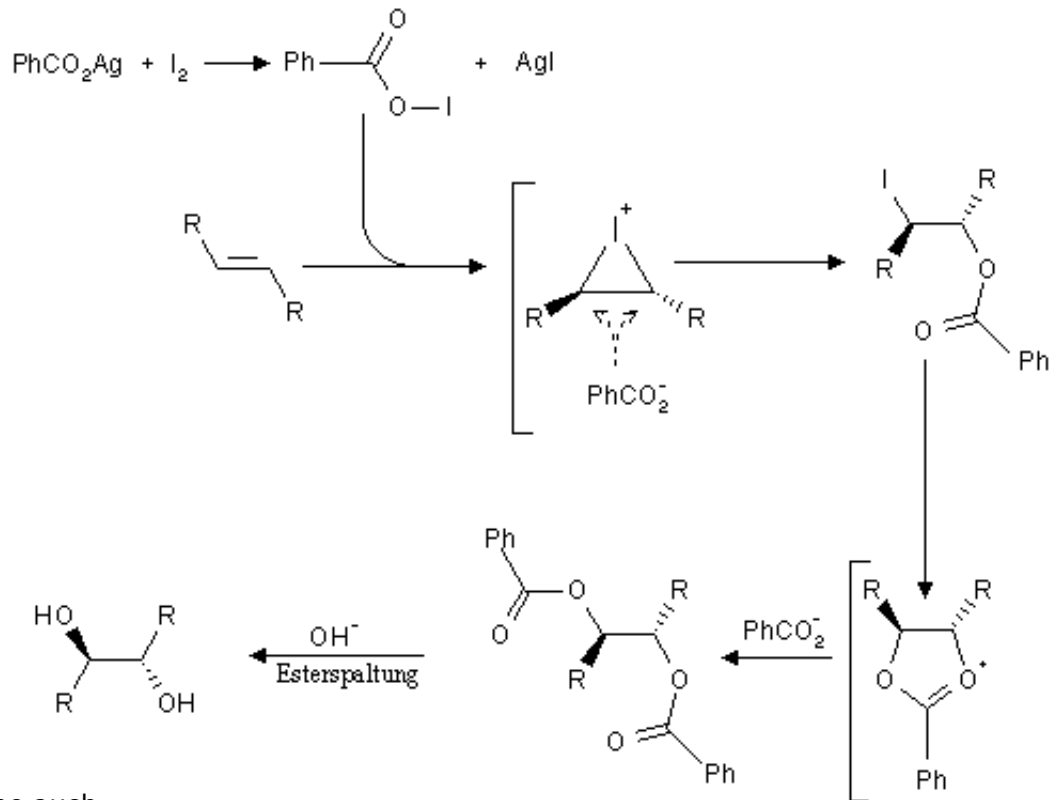
Siehe auch:

- [Bayer-Spannung](#)
- [Pitzer-Spannung](#)

Prevost-Reaktion

trans-Oxidation von Doppelbindungen mit PhCO_2Ag und I_2 .

Setzt man der Reaktion H_2O zu, führt man eine [Woodward-cis-Hydroxylierung](#) durch.

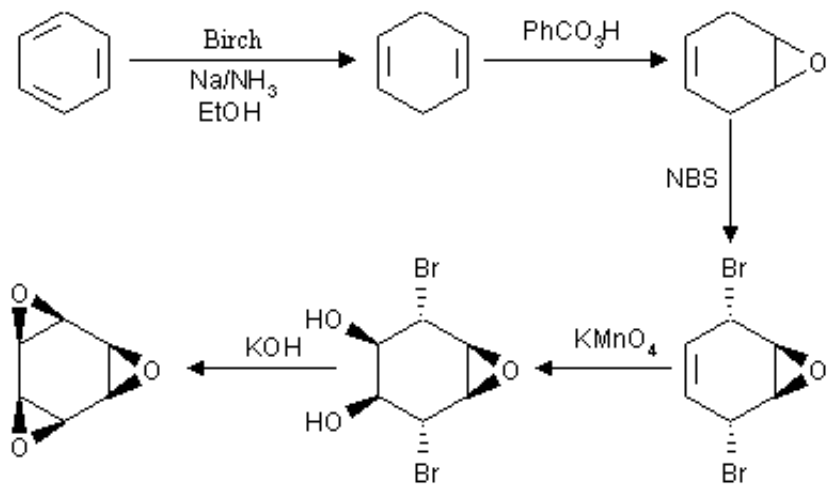


Siehe auch:

- [Woodward-cis-Hydroxylierung](#)

Prinzbach-Synthese

Synthese von *all-cis*-Benzoltrioxid.



Raney-Nickel

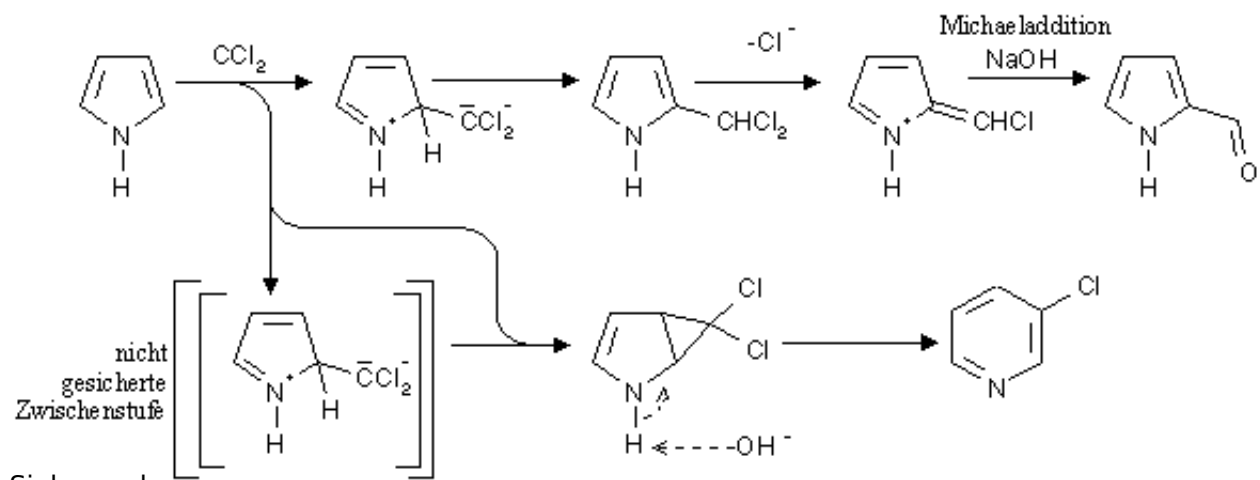
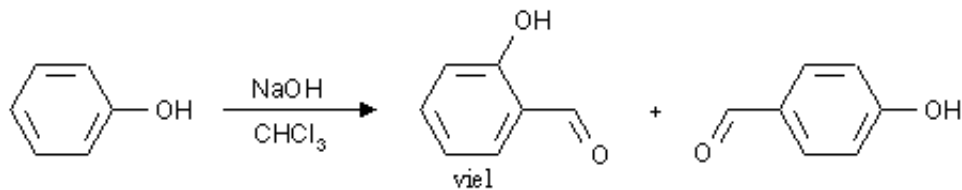
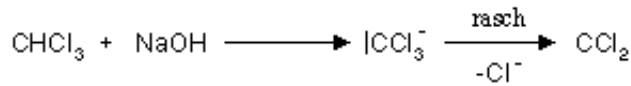
Katalysator "[Adams-Katalysator](#)" zur Hydrierung von C=C-Doppelbindungen.
Raney-Nickel wird durch Einwirken von heißer Natronlauge auf eine Nickel-Aluminium-Legierung gewonnen.

Siehe auch:

- [Adams-Katalysator](#)
- [homogener Katalysator](#)
- [Sabather Katalysator](#)
- [Wilkinson-Katalysator](#)

Reimer-Tiemann-Reaktion

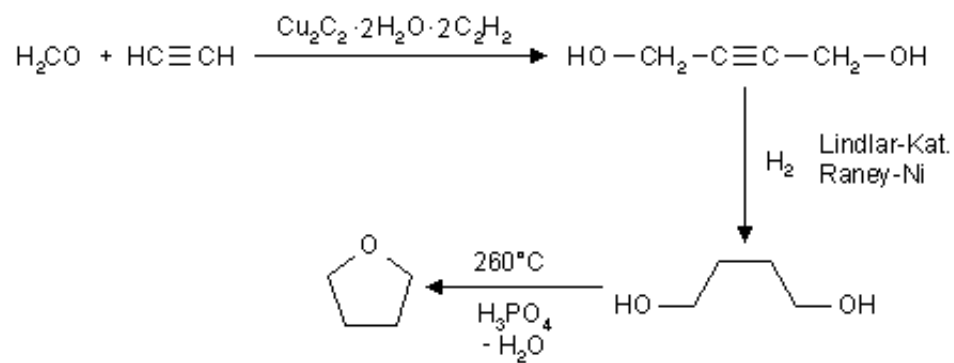
Darstellung von aromatischen Aldehyden aus sehr aktivierten Aromaten (hauptsächlich Phenole).
 "Vilsmaier-Haack-Reaktion" im alkalischen. Das Problem ist, daß zum Teil Nebenreaktionen ablaufen.



- [Vilsmaier-Haack-Reaktion](#)

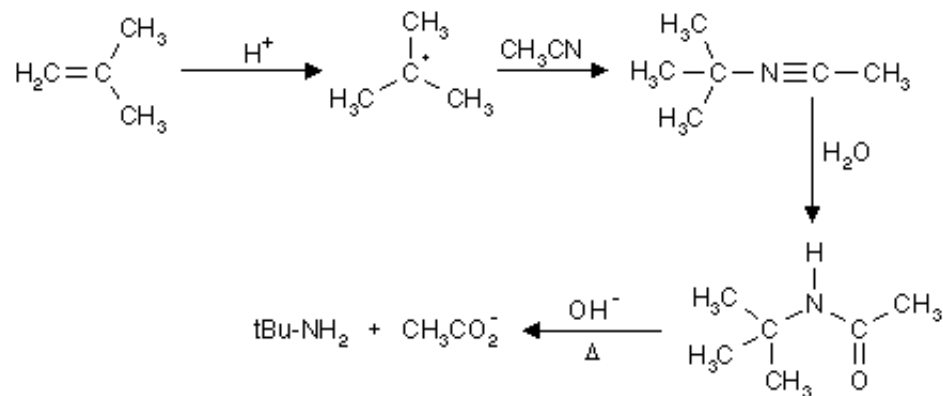
Reppe-Synthese

Synthese von Tetrahydrofuran (THF).



Ritter-Reaktion

Darstellung von Aminen an tertiären Kohlenstoffatomen.



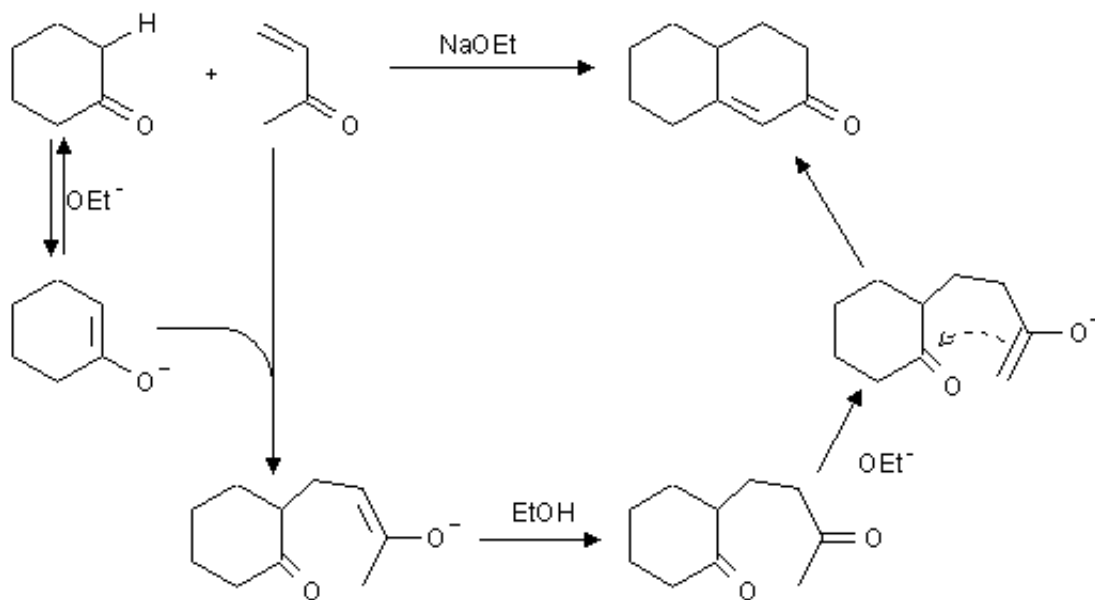
Siehe auch:

- [Gabriel-Synthese](#)
- [Leuckart-Wallach-Reaktion](#)

Robinson-Anellierung

Aufbau von Polycyclen.

Die Reaktion spielt(e ?) eine große Rolle bei der Synthese von Steroiden. Bei der Reaktion handelt es sich mal wieder um eine [Michael-Addition](#)

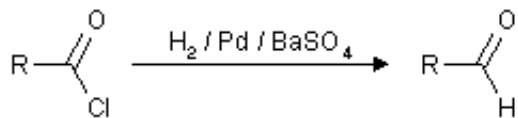


Rosenmund-Reduktion

Reduktion von Säurechloriden zum Aldehyd.

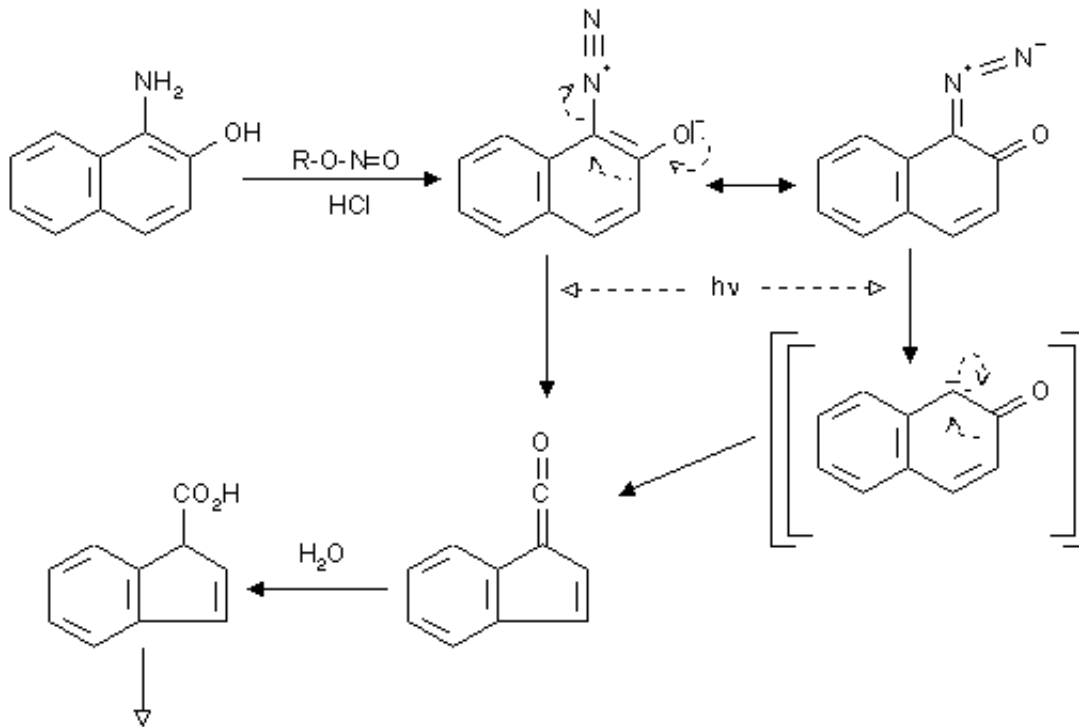
Man reduziert mit H_2 an einem mit $BaSO_4$ vergifteten Pd-Katalysator.

Die Reaktion läuft nicht besonders gut und in nicht besonders guten Ausbeuten - sie wird aber immer wieder in Prüfungen verlangt ...



Süs-Reaktion

Photochemische Umlagerung ([Wolff-Umlagerung](#)) von 2-Aminophenolen zum Cyclopentadien. Die Reaktion wird in der Diazotypie angewandt. Die Reaktion macht man sich zum Beispiel bei Photolacken zu nutze (Ätzen von Platinen, Microchips etc.). Soviel ich gesehen habe, kann man mit der Reaktion (je nach Methode) Positiv- wie auch Negativbilder erzeugen.



- 1) → Reaktion mit einem Diazoniumion → Negativbild
- 2) → wird im alkalischen Ausgewaschen → Positivbild

Siehe auch:

- [Wolff-Umlagerung](#)

Sabather-Katalysator

Pd-Katalysator zur Hydrierung.

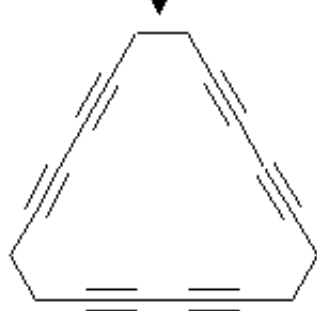
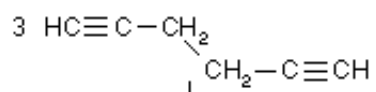
Verwendet man Pt, dann arbeitet man mit dem [Adams-Katalysator](#).

Siehe auch:

- [Adams-Katalysator](#)
- [homogener Katalysator](#)
- [Raney-Nickel](#)
- [Wilkinson Katalysator](#)

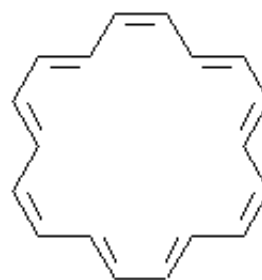
Sandheimer

Reaktionsfolge zur Darstellung eines sehr großen aromatischen Systems.
Anhand des Moleküls konnte man die Hückel-Regel überprüfen.



1) KOtBu \rightarrow Isomerisierung

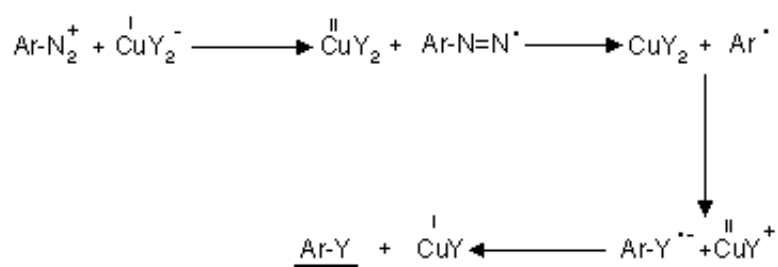
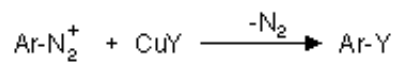
2) H₂ / Kat.



Sandmeyer-Reaktion

Substitution einer Diazogruppe in aromatischen Verbindungen durch andere Nucleophile. Das Gegenion zum Diazokation muß ein schlechten Nucleophile sein (da es sonst selbst als Reaktionspartner auftritt).

Die Reaktion wird in Gegenwart von Cu(I)-Salzen durchgeführt, da Cu hier ein geeigneter Redox-Katalysator ist.



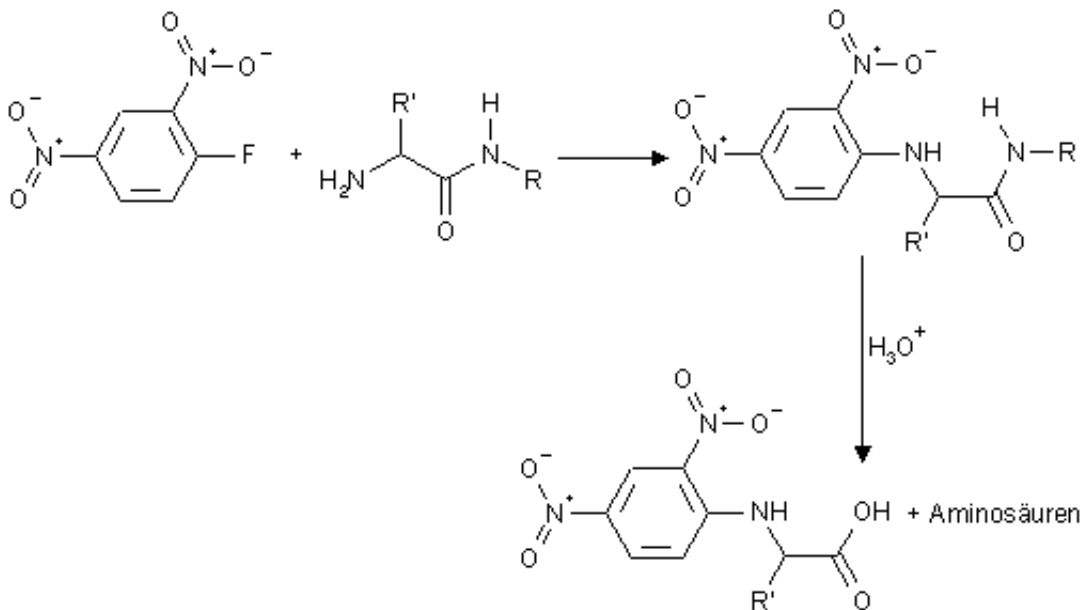
Siehe auch:

- [Meerwein-Arrylierung](#)
- [Schiemann-Reaktion](#)

Sanger-Reagenz

Reagenz zur Bestimmung der N-terminalen Aminosäure in einem Peptid.

Zuerst wird (über eine nucleophile aromatische Substitution) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol an die Aminogruppe substituiert. Dann wird das Peptid hydrolytisch gespalten. Führt man die Hydrolyse vorsichtig genug durch (was allerdings lästig ist) kann man so das ganze Peptid abbauen. Bei der Spaltung bleibt der Dinitrophenyl-Rest an der N-terminalen Aminogruppe haften. Diese kann dann leicht abgetrennt und z.B. über Chromatographie bestimmt werden.



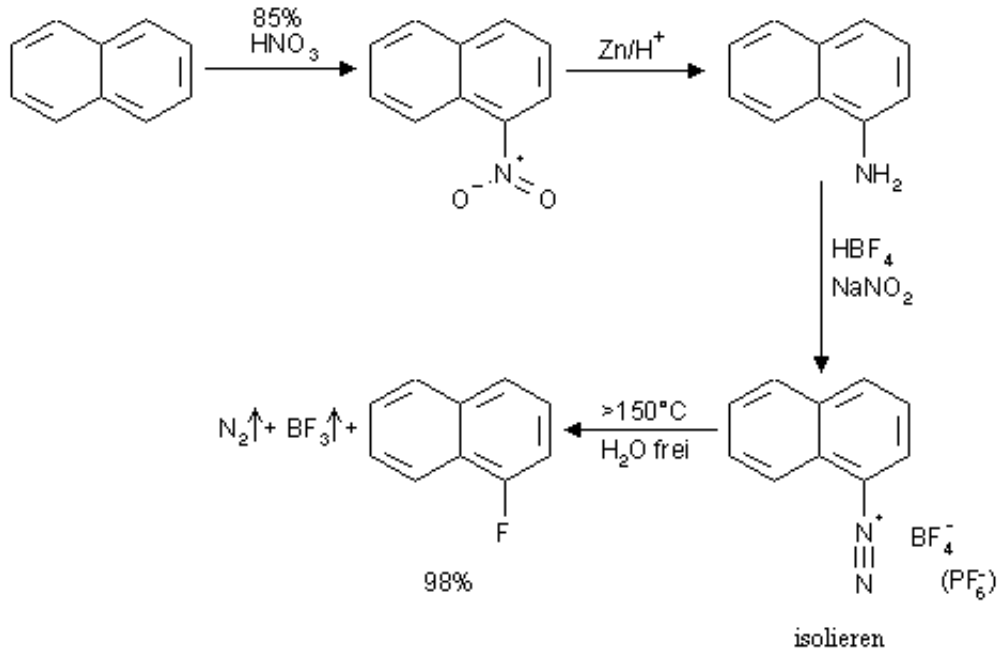
Siehe auch:

- [Edman-Abbau](#)
- [Erlenmeyer-Synthese](#)
- [Peptide \(Schutzgruppen\)](#)

Schiemann-Reaktion

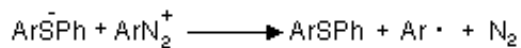
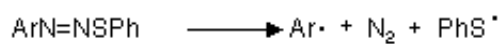
Wasserfreie Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzen.

Man muß zlig allerdings vom wasserfreien Salz ausgehen, da man sonst beim Erhitzen das Diazoniumkation verkoht.

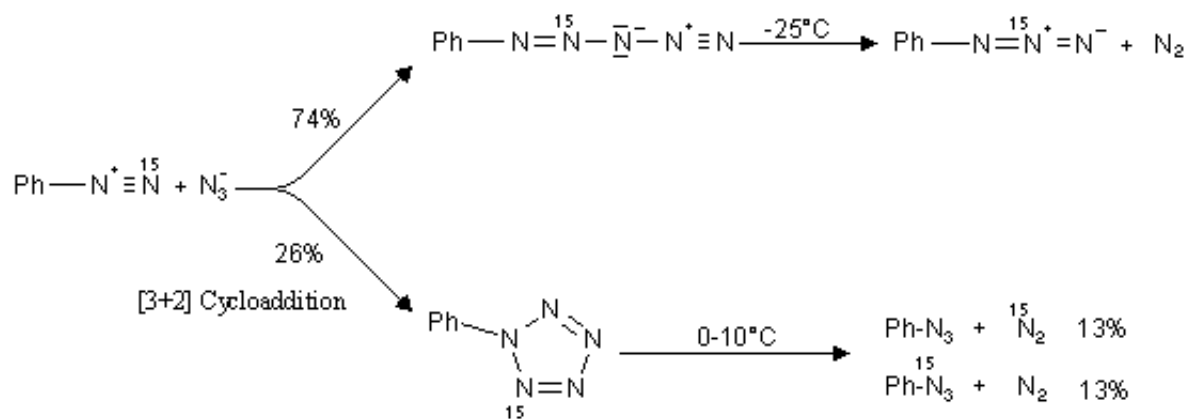


Die Reaktion kann über zwei Wege laufen:

- über eine normale S_N1 -Reaktion (radikalisch)



- oder über eine Anlagerung des Anions:
 - linear
 - Ringschluß

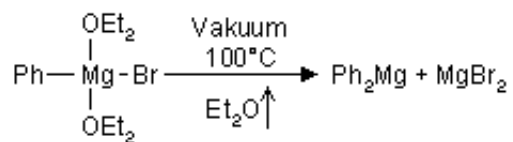
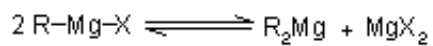


Siehe auch:

- [Meerwein-Arylierung](#)
- [Sandmeyer-Reaktion](#)

Schlenk-Gleichgewicht

Gleichgewicht, das sich bei [Grignard-Reagenzien](#) einstellt.



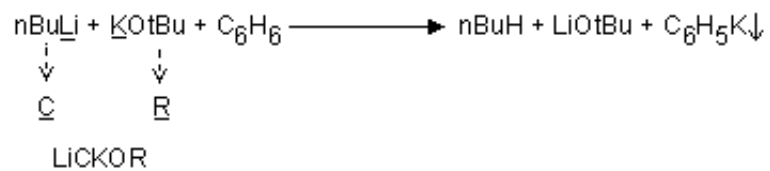
Siehe auch:

- [Grignard-Reaktion](#)

Schlosser-Lochmann

Setzt man nBuLi mit KOtBu in Benzol um, so entsteht Phenylkalium.

Da KC_6H_5 schwerlöslich ist, der Rest in Benzol aber löslich, erhält man das Produkt sehr rein.



Schlosser-Variante der Wittig-Reaktion

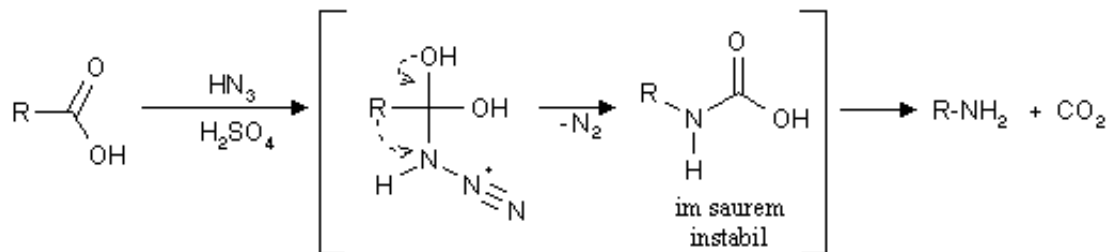
Als Base setzt man ein Salz ein (z.B. PhLi), bei dem das Kation den O^- blockieren kann. Dann wird "Säure" (tBuOH) zugegeben. Diese protoniert das O^- und es nicht zum Ringschluß kommen. Dadurch kann sich die günstigste Konformation einstellen -> es bildet sich hauptsächlich das *trans*-Produkt.

Siehe auch:

- [Arbusow-Reaktion](#)
- [Wittig-Reaktion](#)
- [Wittig-Horner-Reaktion](#)

Schmidt-Abbau

Umsetzung von Carbonsäuren mit HN_3 und H_2SO_4 .
Es bildet sich ein primäres Amin.



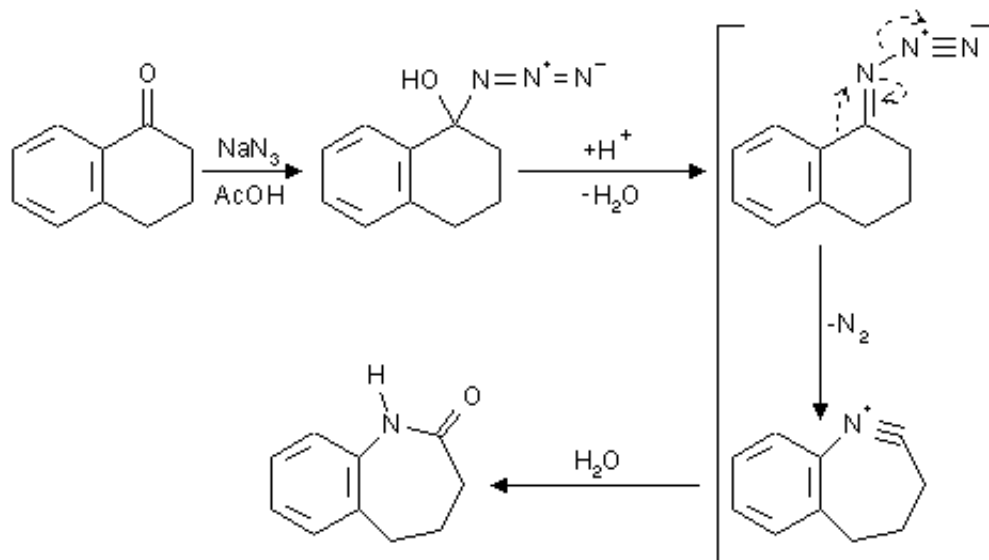
Siehe auch:

- [Curtius-Abbau](#)
- [Hofmann-Abbau](#)
- [Schmidt-Abbau](#)

Schmidt-Reaktion

Ausgehend von einem Carbonyl, NaN_3 und AcOH wird eine R-NH-C(O)-R° -Gruppe gebildet.

Die Reaktion ist analog dem [Schmidt-Abbau](#).

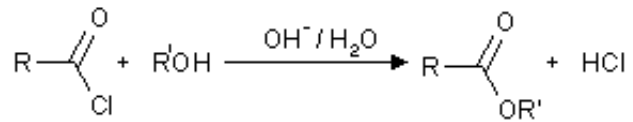


Siehe auch:

- [Beckmann-Umlagerung](#)
- [Schmidt-Abbau](#)

Schotten-Baumann-Reaktion

Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Alkoholen. Es bildet sich der entsprechende Ester. Da das Carbonsäurechloriden nicht H₂O-löslich ist, findet die Reaktion nur an der Phasengrenze statt. Die Reaktion wird daher beschleunigt, wenn man Pyridin oder DMAP zusetzt (-> [Einhorn-Variante](#)).

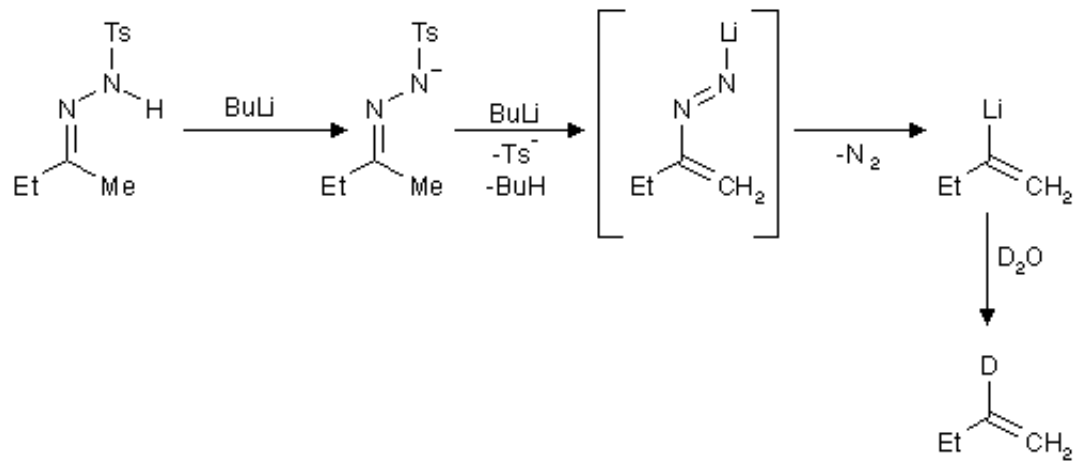


Siehe auch:

- [Einhorn-Variante](#)

Shapiro-Reaktion

Darstellung von Alkenen aus Tosylhydrazonen mit BuLi.



Simmons-Smith-Reagens

Reagens zur Darstellung von Carben.

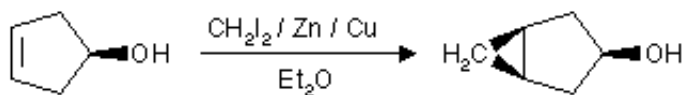
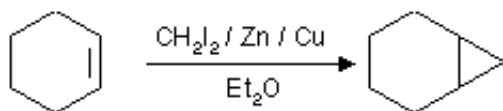
Die Reaktion verläuft stereospezifisch. Es tritt kein Insertion auf.

Es treten keine freien Carbene auf.

Das Reagens besteht aus CH_2I_2 , Zn und Cu. Wahrscheinlich bildet sich folgendes Teilchen: $\text{ICH}_2\text{-Zn-I}$.

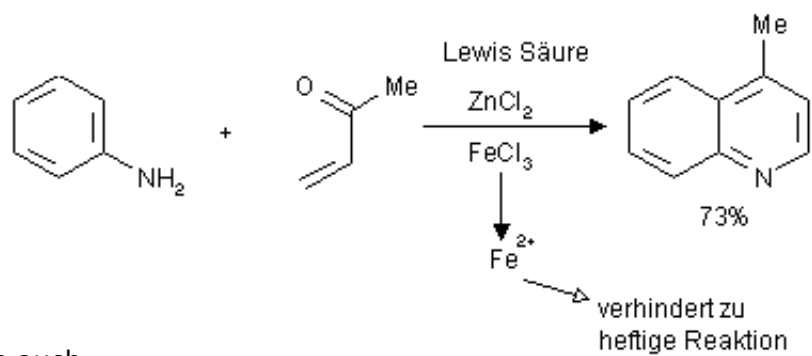
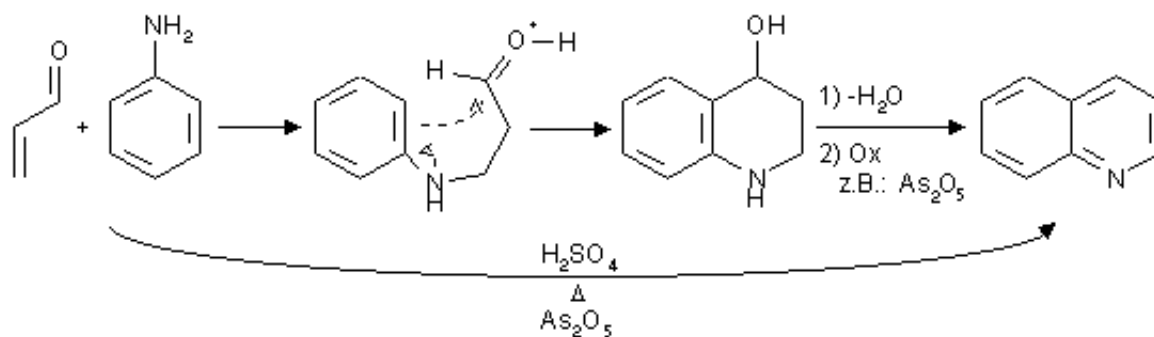
Man nimmt an, daß dieses einen Komplex mit Cu bildet.

Ist in dem Molekü eine Hydroxygruppe vorhanden, so wird die CH_2 -Gruppe *syn*-ständig zu dieser addiert.



Skraup-Synthese

Synthese von Chinolin, ausgehend von Acrolein und Anilin.

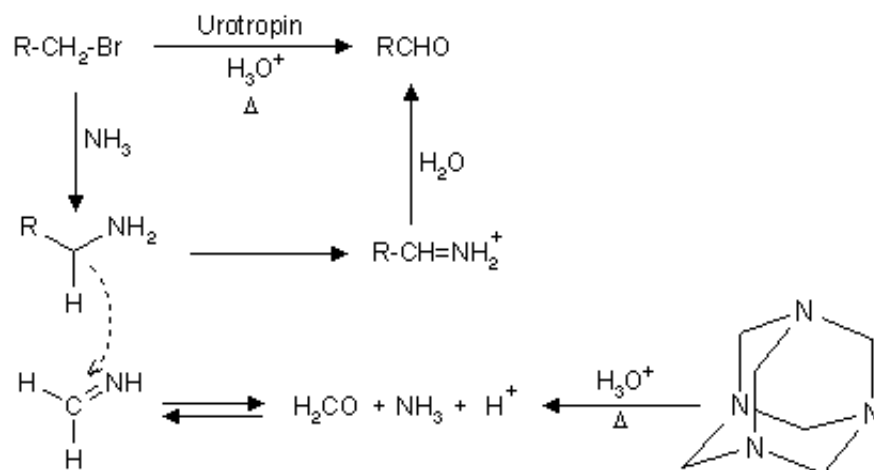


Siehe auch:

- [Friedländer Chinolin-Synthese](#)

Sommelett-Reaktion

Oxidation von Halogeniden zu Carbonylen mit Urotropin.



Siehe auch:

- [Kornblum-Reaktion](#)

Sonogashira-Kupplung

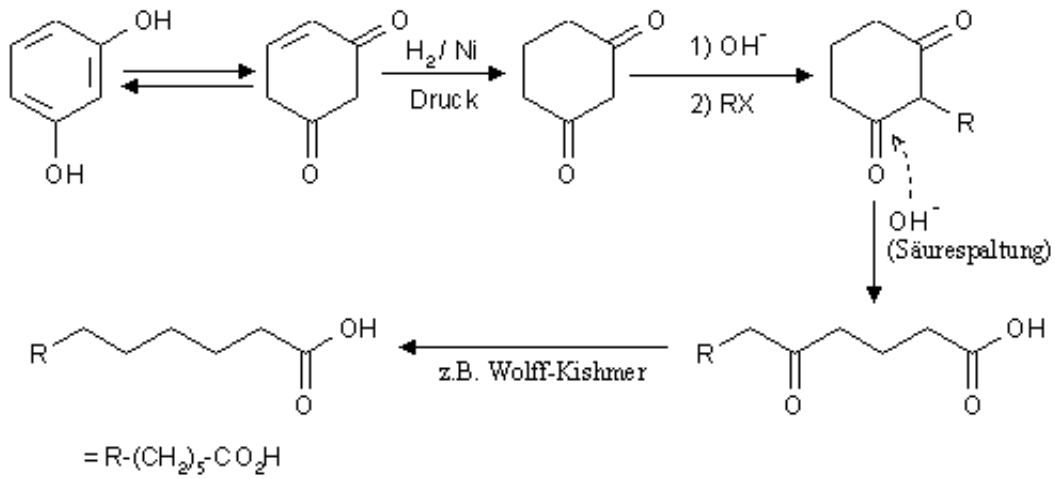
Mal wieder eine der vielen Kreuzkupplungen. Bei dieser verknüpft man einen Br- oder I-Aromaten mit einer Dreifachbindung. Ein bisschen Base, etwas Cu(I)-Salz und Palladium-Kat dazu und schon funktioniert - jedenfalls hin und wieder. Wenn es nicht ganz so klappt nach einiger Zeit nochmal etwas Pd-Kat nachkippen - das hilft recht gut (garantiert; aus eigener Erfahrung). Das schoene bei der reaktion ist, man weiss nie, welche Farbe rauskommt ... ich hatte schon blau, gruen, gelb, rot, braun,schwarz ...

Literatur:

- Stang, P. J.; Diederich, F. *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**
- Tsui, J. *Palladium Reagents and Catalysts - Innovations in Organic Synthesis*, Wiley Inc.; New York, **1996**

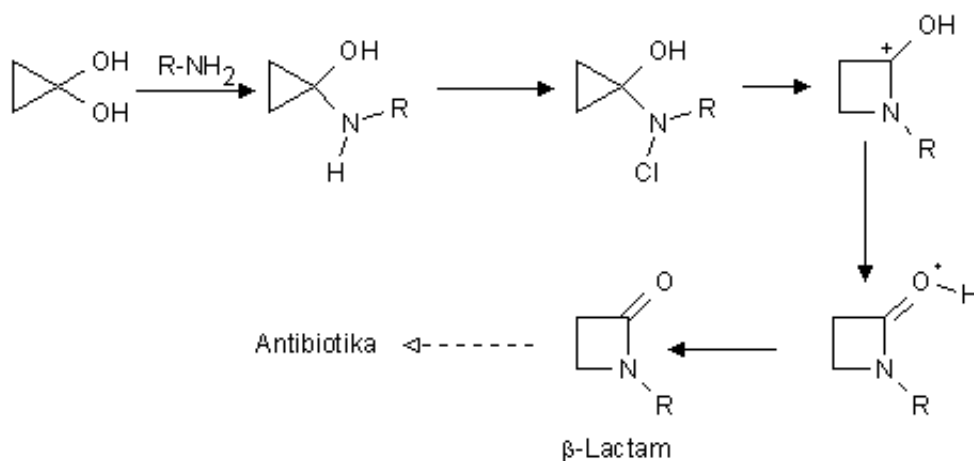
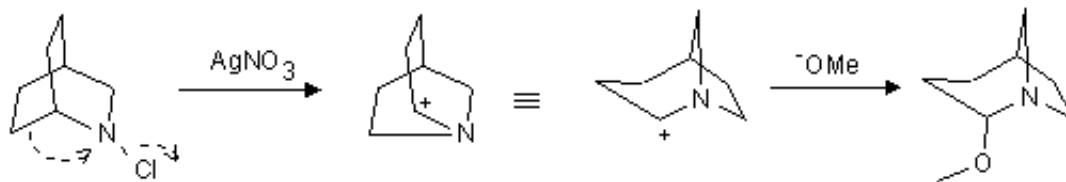
Stetter-Synthese

Kettenverlängerung um 5 C-Atome (inklusive abschließender Säuregruppe).
Eigentlich bildet sich eine delta-Ketocarbonsäure, die sich aber leicht durch Reduktion in die entsprechende Säure überführen läßt.



Stiglitz-Umlagerung

Umsetzung von Chloraminen mit AgNO_3 und einer Base.



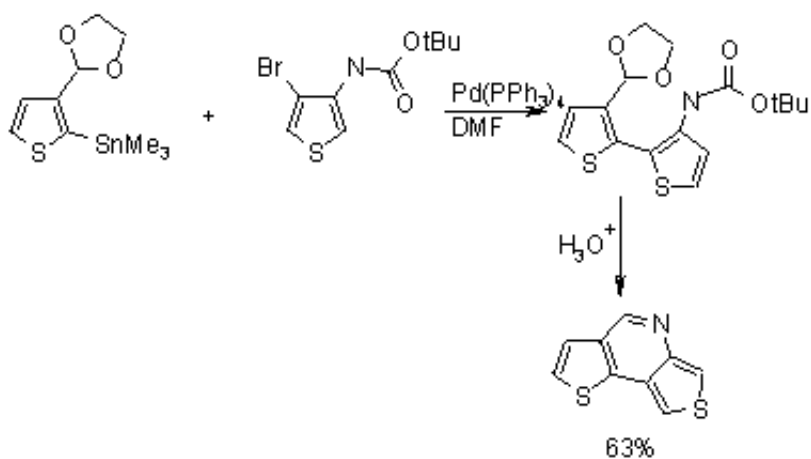
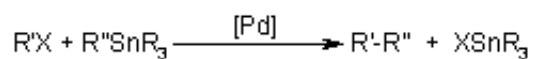
Stille-Kupplung

Kupplung eines Halogenids und einer Zinn-Organischen Verbindung.
Der Reaktionsmechanismus ist der einer typischen [Kreuzkupplung](#).
Das besondere ist, daß man keine Base zusetzen muß.

Hal: I, Br, OTf mit Cl-Zusatz, Cl bei elektronenarmen Aromaten (z.B. ArCl[Cr(CO)₃]).

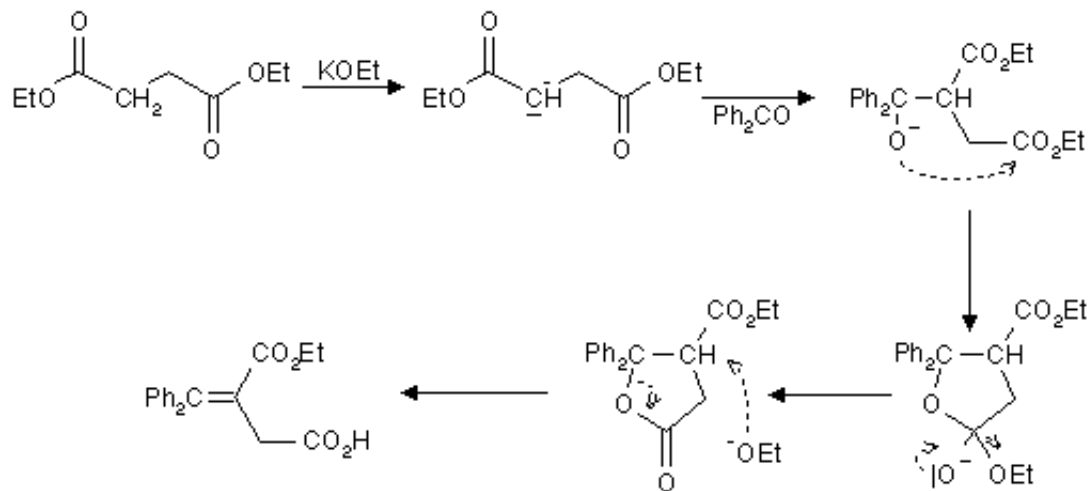
R°X: RC(O)Cl, Ar-Hal, Het.Ar.-Hal, Vinyl-Hal, Allyl-Hal, Benzyl-Hal

R°°: Alkynyl, Alkenyl, Aryl, Heterocycl. Aryl, Allyl, Alkyl



Stobbe-Kondensation

Reaktion eines Ketons mit einem 1,4-Disäurediesters.
Bei der Reaktion wird genau eine Estergruppe gespalten.

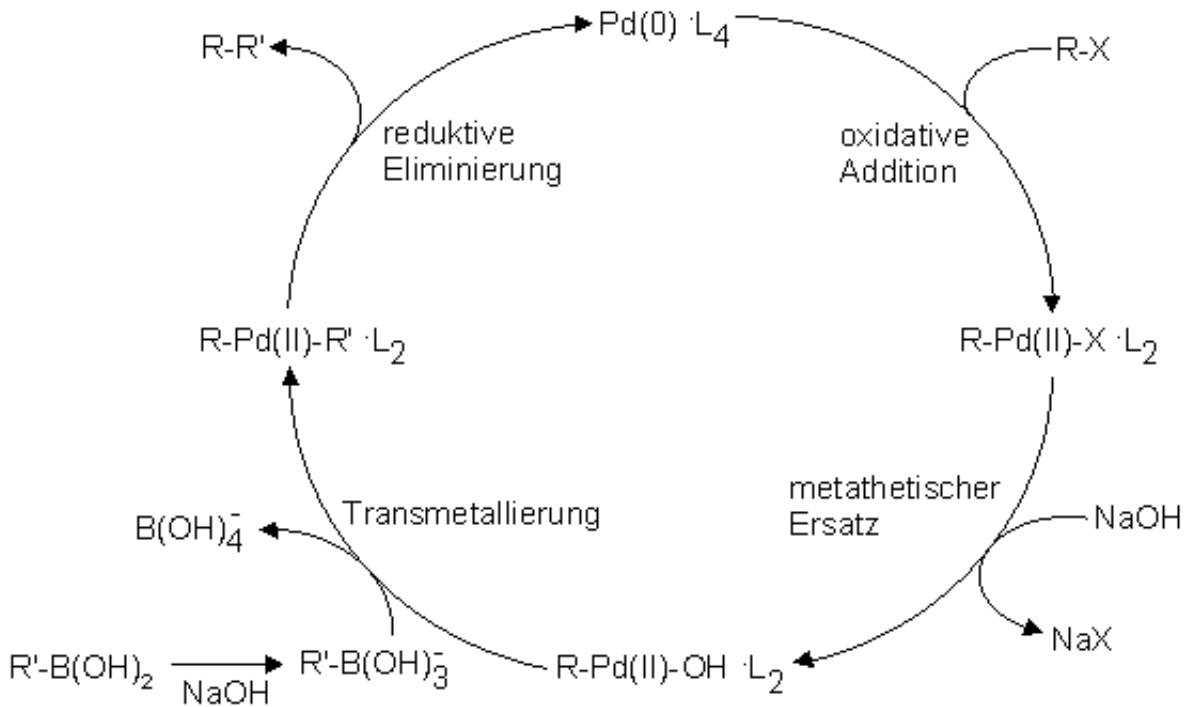


Siehe auch:

- [Knoevenagel-Reaktion](#)
- [Perkin-Reaktion](#)

Suzuki-Kupplung

Bei dieser Reaktion wird ein Bromderivat R-Br mit einer Boronsäure R'-B(OH)₂ unter Palladiumkatalyse umgesetzt. Im ersten Schritt wird das Bromderivat oxidativ an Palladium(0) addiert und das Bromid anschließend metathetisch durch ein Hydroxyd ersetzt. Durch Transmetallierung und Abspaltung von Tetrahydroxyborat erhält man ein Palladium(II) mit den beiden organischen Resten. Das Palladium wird im letzten Schritt reaktiv eliminiert und die Reste kuppeln zu R-R'.

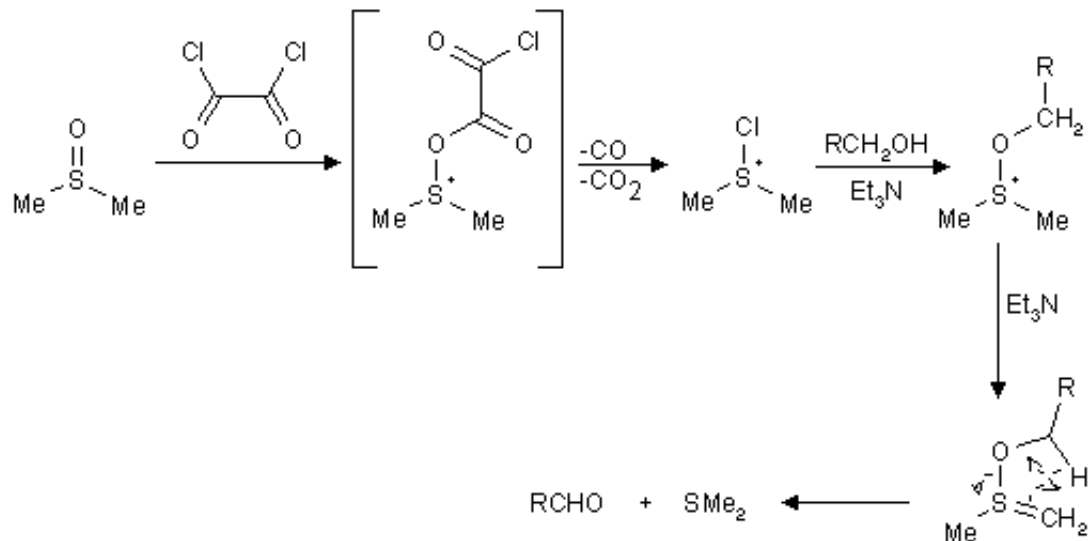


Siehe auch:

- [Kumada-Kupplung](#)
- [Sonogashira-Kupplung](#)
- [Stille-Kupplung](#)

Swern-Oxidation

Oxidation von Alkoholen zu entsprechenden Aldehyden.

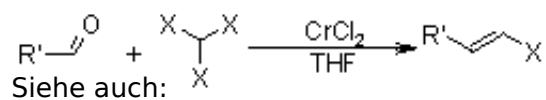
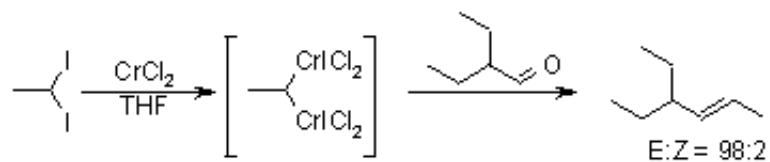


Siehe auch:

- [Kornblum-Reaktion](#)

Takai-Olefinierung

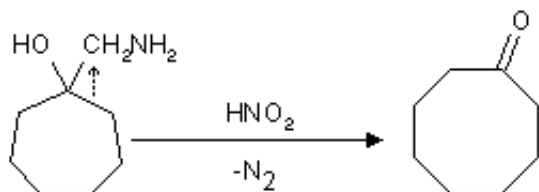
Umsetzung einer Aldehyd-Gruppe mit einem 1,1-Dihalogenid. Das Verhältnis E/Z beträgt etwa 88/12 bis 99/1.



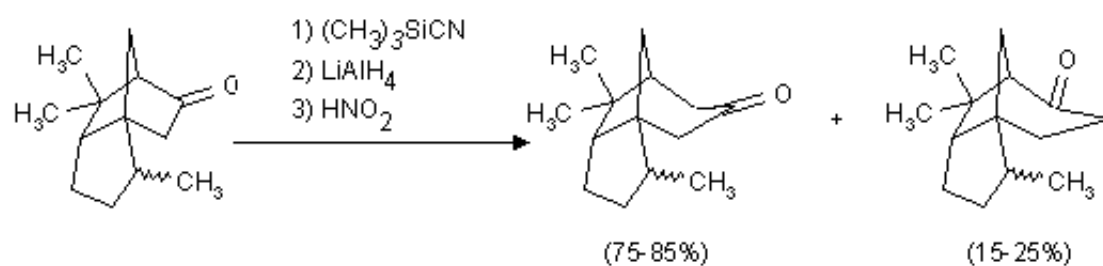
- [Nosomi-Hiyama-Kishi-Takai-Reaktion](#)
- [Wittig-Reaktion](#)

Tiffenau-Demjanow-Ringumlagerung

Umsetzung von beta-Aminoalkoholen mit salpetriger Säure.
Die Reaktion dient vor allem zur Ringerweiterung.



[Lit. 2]



[Lit. 3]

Gesamtausbeute 70 %

Siehe auch:

- [Süs-Reaktion](#)
- [Wagner-Meerwein-Umlagerung](#)
- [Wolff-Umlagerung](#)

Literatur:

P.A.S. Smith, D.R. Baer; *Org. React.* **11**, 157 (1960)

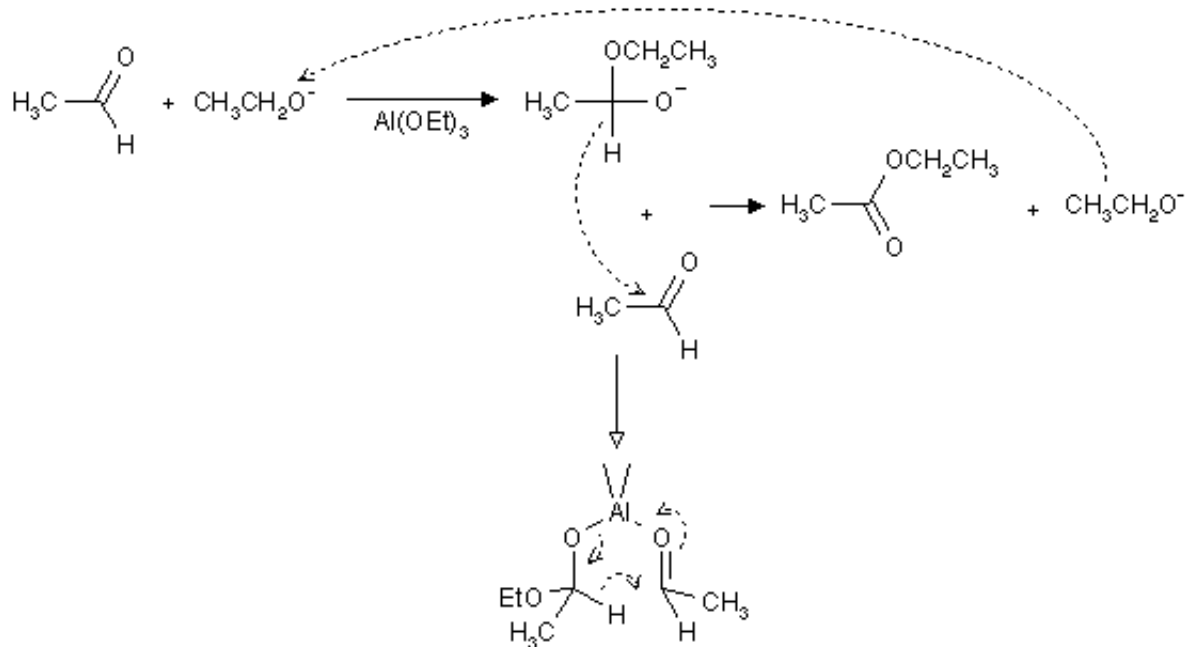
F.F. Blicke, J. Azuara, N.J. Dorrenbos, E.B. Hotelling; *JACS* **75**, 5416 (1953)

E.G. Breitholle, A.G. Fallis; *J. Org. Chem.* **43**, 1964 (1978)

Tischtschenko-Reaktion

Disproportionierungsreaktion von Aldehyden.

Es entsteht der entsprechende Carbonsäureester mit dem entsprechendem Alkohol. Als Katalysator setzt man $\text{Al}(\text{OEt})_3$ ein.



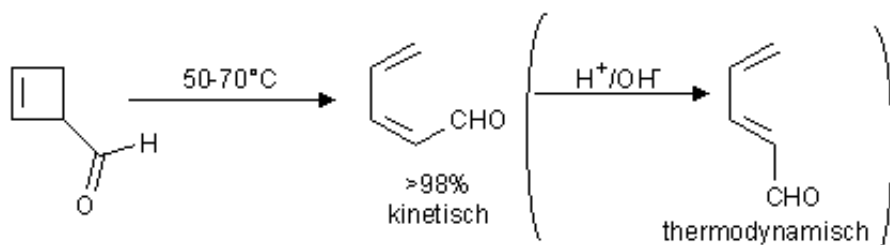
Siehe auch:

- [Cannizzaro-Reaktion](#)
- [Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion](#)
- [Oppenauer-Oxidation](#)

Torquoselektivität

Regel zur Voraussage des Produktes einer Elektrocyclischen Ringöffnung

- e⁻-Akzeptoren als Substituenten: Drehung nach außen
- e⁻-Donatoren als Substituenten: Drehung nach innen



Literatur:

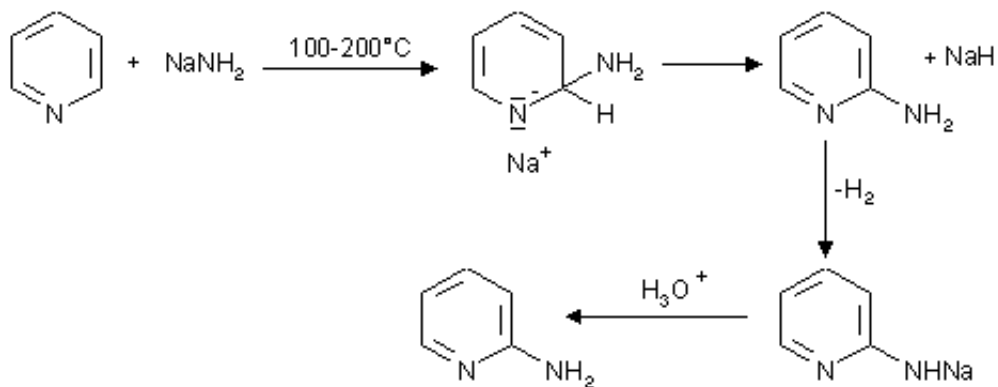
- Hank, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3708

Trapp-Mischung

Lösungsmittel, wenn man bei extrem niedrigen Temperaturen arbeiten muß.
Die Trapp-Mischung besteht aus: 4Tl. THF + 1Tl. Et₂O + 1Tl. Petrolether

Tschitschibabin-Reaktion

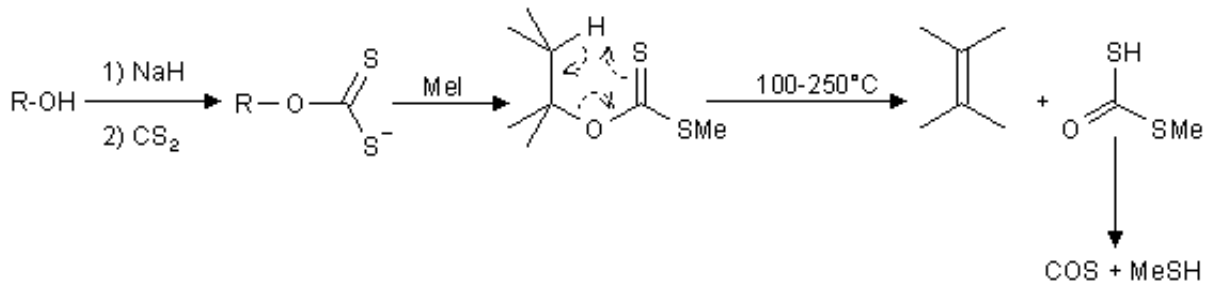
Aminierung von Pyridin zum 2-Aminopyridin.



Tschugajeff-Reaktion

cis-Eliminierung zum Alken von Alkoholen.

Dazu setzt man das Alkoholat mit CS_2 um und Methyliert anschließend. Man erhält ein Xanthogenat. Dieses zerfällt bei höheren Temperaturen in ein Alken, COS und MeSH.

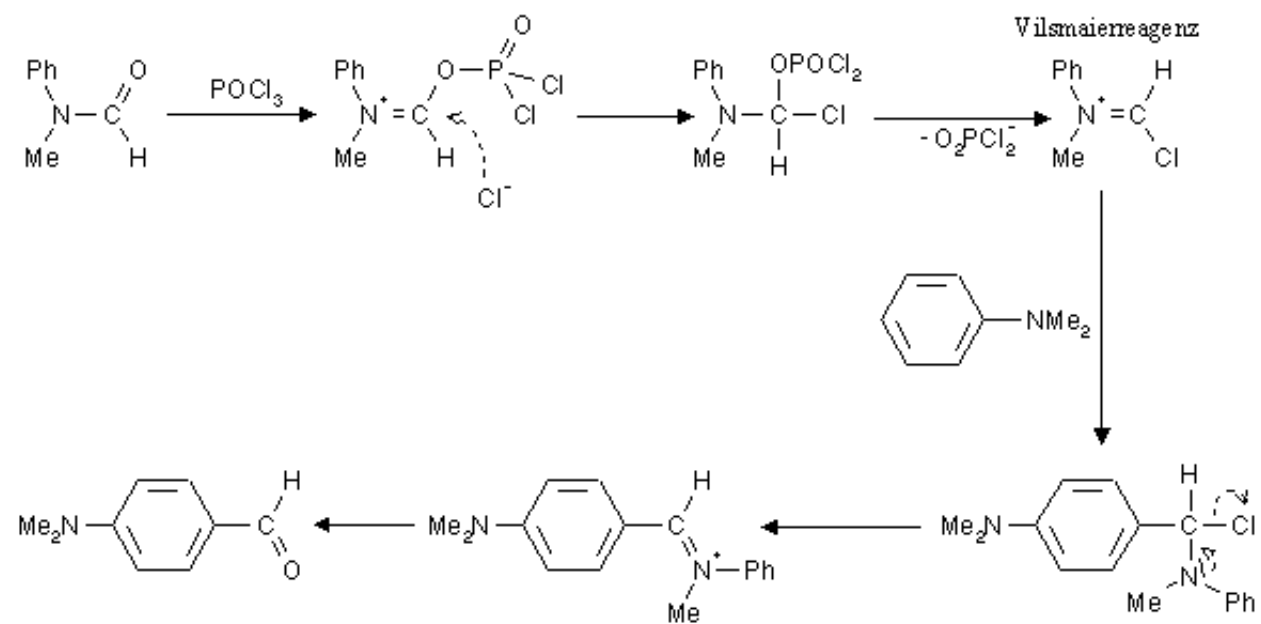


Siehe auch:

- [Cope-Eliminierung](#)
- [Esterpyrolyse](#)
- [Grob-Fragmentierung](#)
- [Hofmann-Eliminierung](#)

Vilsmeier-(Haack)-Reaktion

Formylierung von aromatischen Verbindungen.

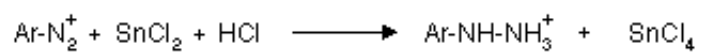


Siehe auch:

- [Gattermann-Synthese](#)
- [Hösch-Synthese](#)

Von-Meyer-Reduktion

Reduktion von Diazoniumionen zu Hydrazinderivaten mit SnCl_2 .

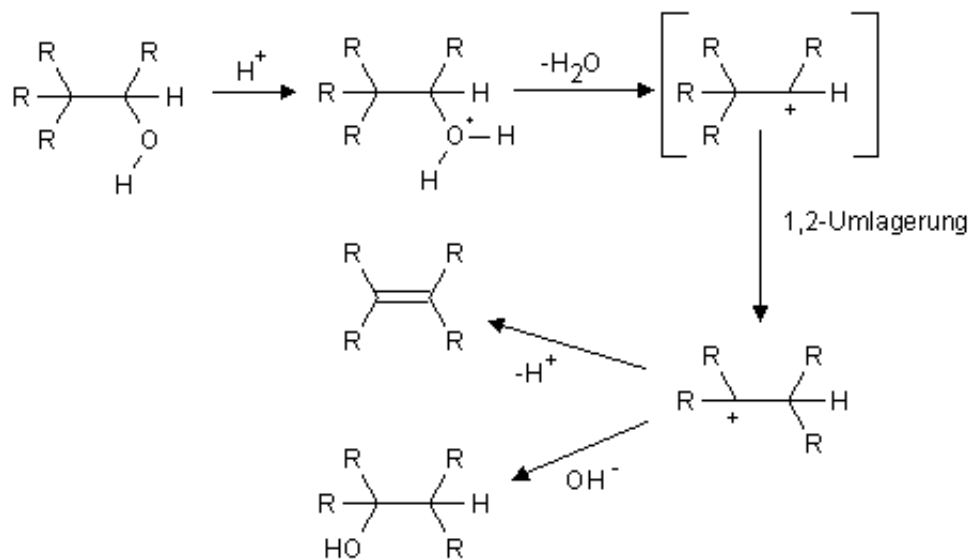


Siehe auch:

- [Fischer-Reduktion](#)

Wagner-Meerwein-Umlagerung

Intramolekulare Umlagerung bei Wasserabspaltung. Das Molekül lagert so um, daß das stabiler Kation entsteht.

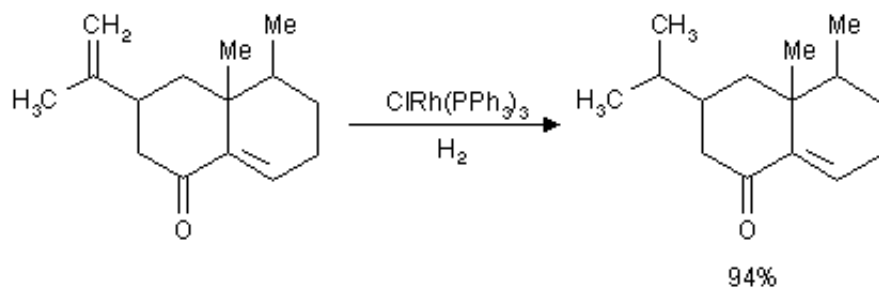


Wilkinson-Katalysator

Chlor-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I): **CIRh(PPh₃)₃**

[homogener Katalysator](#) zur Hydrierung bei Normldruck.

Der Katalysator ist selektiv für endständige Doppelbindungen.

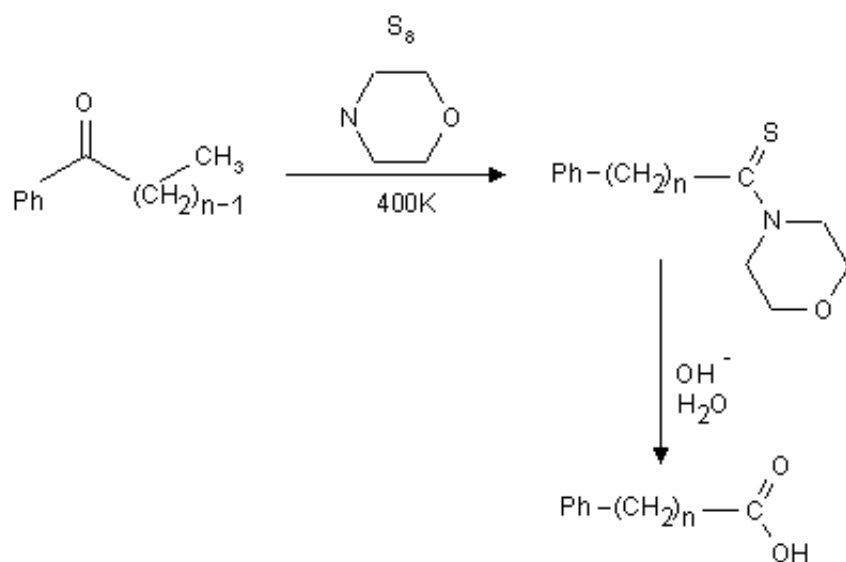


Siehe auch:

- [Adams-Katalysator](#)
- [homogener Katalysator](#)
- [Raney-Nickel](#)
- [Sabather Katalysator](#)

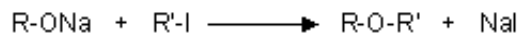
Willgerodt-Kindler

Erhitzt man Ketone mit Morpholin und Schwefel, so gehen diese in die Carbonsäurethioamide mit gleicher Kohlenstoffzahl über. Die Ketonfunktion wird dabei reduziert. Man nimmt an, daß die Carboxylgruppe durch Reduktionen und Oxidationen an der C-Kette entlangwandert.



Williamsonsche Ethersynthese

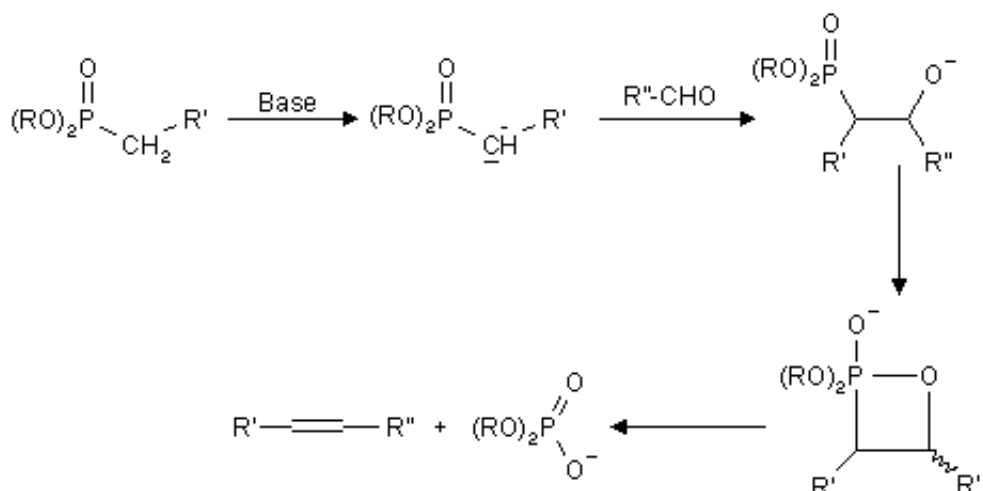
Ethersynthese aus einem Alkoholat und einem Alkyljodid.



Wittig-Horner-Reaktion

Umsetzung von Phosphonat-Carbanionen mit Carbonylverbindungen.
Es gibt zwei wesentliche Vorteile:

- Die Phosphonat-Carbanionen sind nucleophiler als Ylide; es reagiert schneller, auch dann, wenn der Rest Carbanionen stabilisiert.
- Der entstehende Phosphorsäurediester (Nebenprodukt) ist wasserlöslich und kann leicht vom Produkt abgetrennt werden.



Siehe auch:

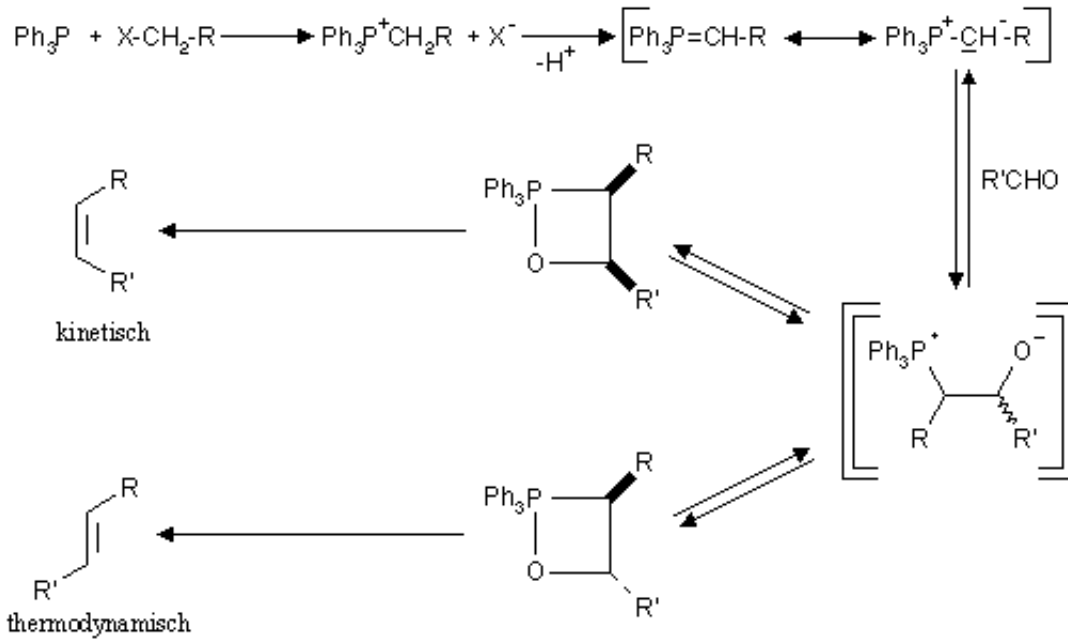
- [Arbusow-Reaktion](#)
- [Schlosser-Variante](#)
- [Wittig-Reaktion](#)

Wittig-Reaktion

Einführung von Doppelbindungen an Stelle von Carbonylfunktionen.

Zunächst setzt man das Phosphortriphenyl mit einem Halogenid um, deprotoniert zum Phosphorylid und läßt dieses anschließend mit einem Carbonyl reagieren.

Man erhält meist das kinetisch kontrollierte *cis*-Produkt.

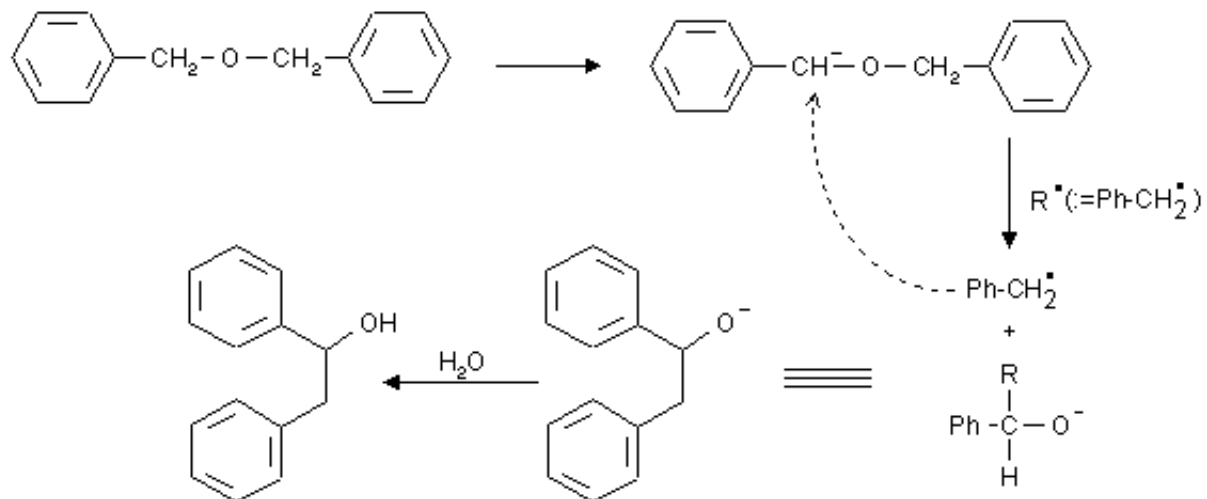


Siehe auch:

- [Arbusow-Reaktion](#)
- [Knoevenagel-Kondensation](#)
- [Schlosser-Variante](#)
- [Takai-Olefinierung](#)
- [Wittig-Horner-Reaktion](#)

Wittig-Umlagerung

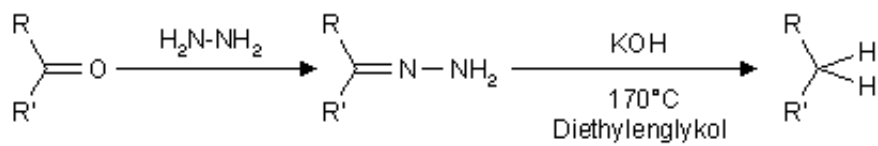
adikalische Umlagerung von Ethern unter Baseneinwirkung.



Wolff-Kishner-Reduktion

Reduktion von Carbonylen.

Diese werden zunächst in das Hydrazon überführt und anschließend mit Basen verkocht.

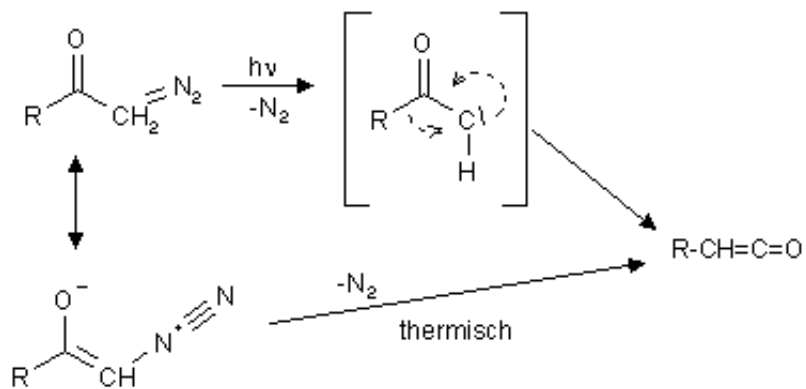


Siehe auch:

- [Clemmensen Reduktion](#)

Wolff-Umlagerung

Umlagerung von Diazoketonen zu Ketenen.
Welcher Reaktionsweg abläuft ist nicht genau bekannt.

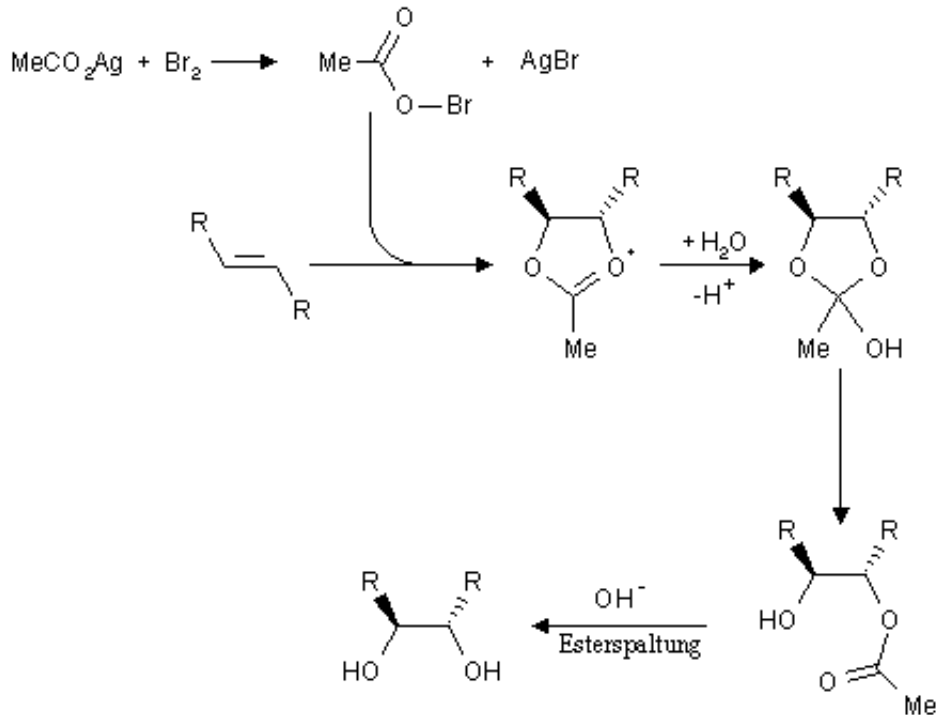


Siehe auch:

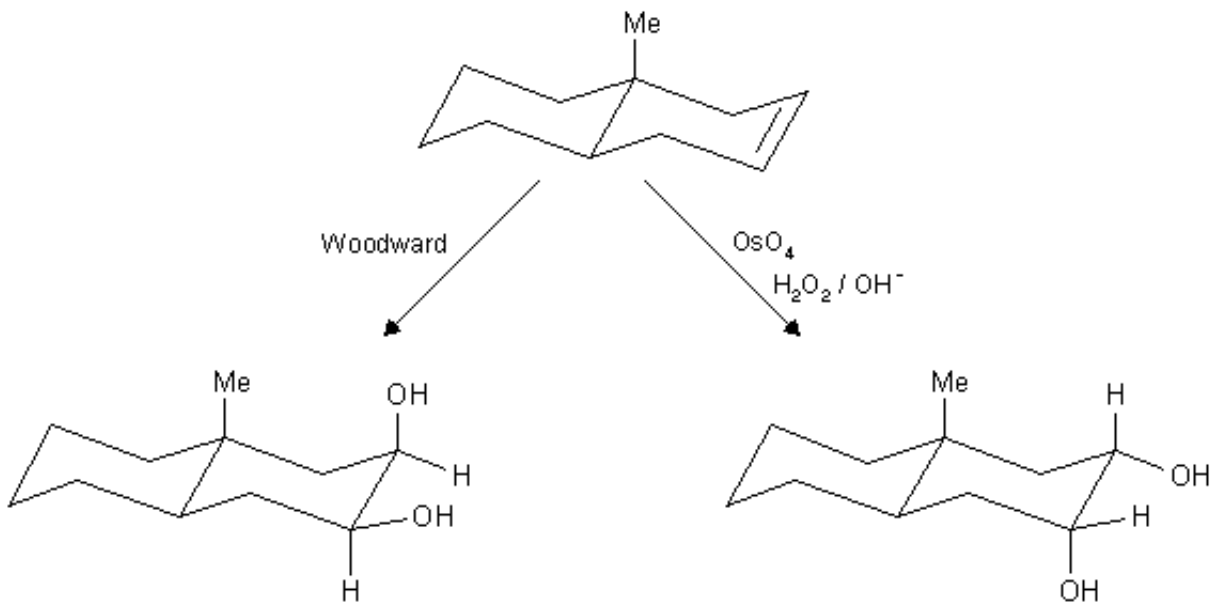
- [Süs-Reaktion](#)

Woodward-*cis*-Hydroxylierung

cis-Oxidation von Doppelbindungen mit PhCO_2Ag , I_2 und einem Äquivalent H_2O (im Gegensatz zur [Prevost-Reaktion](#)).



Mit Hilfe dieser Reaktion kann man Doppelbindungen so Hydroxylieren, daß das sterisch ungünstigere Produkt entsteht. Es greift zuerst das Halogen an (an der sterisch günstigeren Seite) und anschließend erst die Säure - an der sterisch gehinderten Stelle.



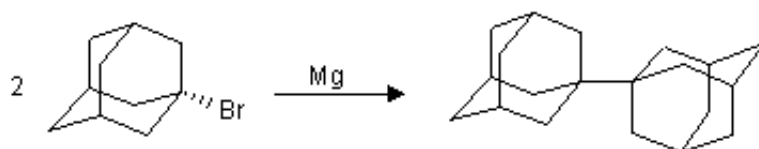
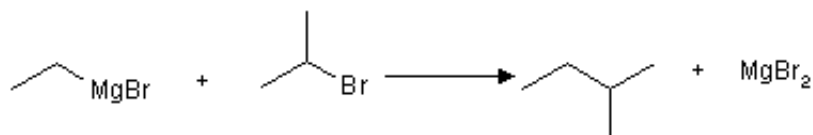
Siehe auch:

- [Prevost-Reaktion](#)

Wurtz-Kupplung

Bei der Wurtz-Kupplung (*sprich: Würtz-Kupplung*; hat nichts mit unserem Freund Alex aus Österreich zu tun - obwohl der wahrscheinlich auch ganz gerne eine Besserung Kupplung hätte ...) setzt man ein metallorganisches Reagenz mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid um. Dabei entsteht das Kondensationsprodukt.

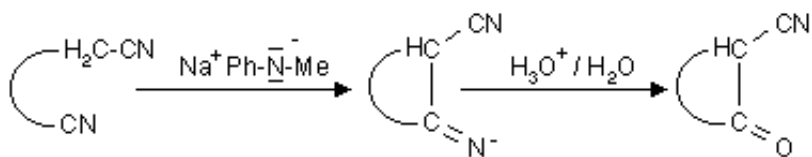
Die Reaktion tritt u.U. auch als lästige Nebenreaktion bei der [Grignard-](#) und ähnlichen Reaktionen auf.



Ziegler-Kondensation

Ringschluß von Dinitrilen.

Diese können anschließend zur beta-Ketosäure verkocht werden und decarboxyliert werden.



Siehe auch:

- [Acyloin-Kondensation](#)
- [Dieckmann-Kondensation](#)
- [Claisen-Kondensation](#)