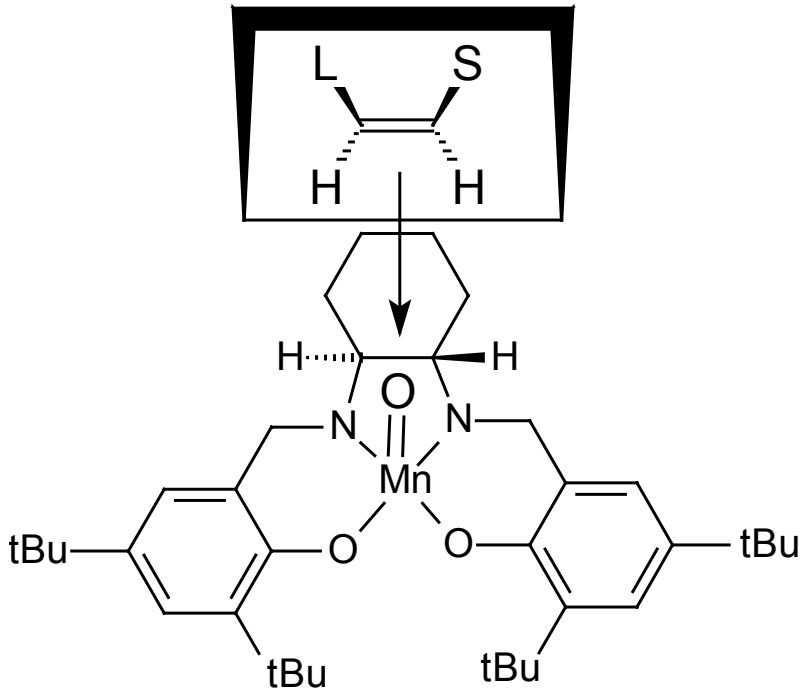
Namensreaktionen und Schlagwörter in der organischen Synthese

(zusammengestellt von Jörg Fritscher)



Vorwort

Dieses Skript beinhaltet – in alphabetischer Reihenfolge – eine (subjektive) Auswahl an Reaktionen und Begriffen, die in der organischen Synthese von Bedeutung sind. Dabei wurde auch auf moderne Methoden Wert gelegt.

Das Skript soll als Orientierungshilfe für das Hauptstudium dienen und kein organisch-chemisches Lehrbuch ersetzen. Ergänzend zur vorhandenen Literatur soll es einen Überblick darüber geben, von welchen Reaktionen und Begriffen man schon einmal etwas gehört haben sollte bzw. mit welchen man sich eventuell näher befassen könnte (daneben finden sich auch einige exotischere Reaktionen in diesem Skript). In diesem Sinne könnte es auch zur schnellen Rekapitulation von Gelerntem oder als kurzes Nachschlagewerk verwendet werden.

Die angesprochenen Namens- und Schlagwortreaktionen werden kurz beschrieben und es wird hier und da auf eventuell vorhandene Selektivitäten hingewiesen. Weiterhin findet man zu jeder Reaktion mindestens ein Beispiel, aus dem man etwas über die konkrete Anwendung der jeweiligen Methode (Reaktionsbedingungen, Selektivität etc.) lernen kann. In der Regel wird aber weder der Reaktionsmechanismus erläutert noch werden die Gründe bzw. Modelle zur Erklärung der Selektivitäten aufgeführt. Weiterhin findet man zahlreiche – oft mit den Namen der verantwortlichen Wissenschaftler behaftete – Begriffe und Regeln, die auch jeweils kurz erläutert werden. Am Ende des Skripts finden sich eine Übersicht über gängige Schutzgruppen, ein PSE sowie einige Literaturhinweise.

Das Skript erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und beinhaltet sicherlich noch den einen oder anderen Fehler – an deren Beseitigung kann aber gearbeitet werden! (Reaktionen, die mit (???) gekennzeichnet sind, sind mit Vorsicht zu genießen: Über sie habe ich entweder keine weiteren Informationen gefunden oder es bestehen Unklarheiten irgendwelcher Art etc.)

Dank gebührt Andreas Krebs für das Korrekturlesen der Rohfassung und einige wichtige Kommentare und Ergänzungen.

Jörg Fritscher, August 2002

Inhalt

1. *Acyloin-Kondensation*
2. *Aldolreaktion*
3. *Alkenmetathese*
4. *Alpha-Effekt*
5. *Anomerer Effekt*
6. *Appel-Reaktion*
7. *Arbusov-Reaktion*
8. *Arndt-Eistert-Synthese*
9. *Azokupplung*
10. *Baeyer-Villiger-Oxidation*
11. *Baldwin-Regeln*
12. *Bamford-Stevens-Reaktion*
13. *Barbier-Reaktion*
14. *Barton-McCombie-Desoxygenierung*
15. *Barton-Reaktion*
16. *Baylis-Hillman-Reaktion*
17. *Beckmann-Umlagerung*
18. *Benzilsäure-Umlagerung*
19. *Benzoin-Kondensation*
20. *Bergman-Cyclisierung*
21. *Beta-(Silyl-)Effekt*
22. *Birch-Reduktion*
23. *Bischler-Napieralski-Isochinolin-Synthese*
24. *Blanc-Reaktion*
25. *Bouveault-Blanc-Reduktion*
26. *Bredt'sche Regel*
27. *Brook-Umlagerung*
28. *Brown-Reagenz*
29. *Bucherer-Reaktion*
30. *Bürgi-Dunitz-Prinzip*
31. *Cadiot-Chodkiewicz-Verfahren*
32. *Cannizzaro-Reaktion*
33. *CBS-Reduktion (Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion)*
34. *Chan-Umlagerung*
35. *Chichibabin-Reaktion*
36. *Chugaev-Reaktion*
37. *Claisen-Kondensation*
38. *Claisen-Umlagerung*
39. *Claisen-Umlagerung (Eschenmoser-Variante)*
40. *Claisen-Umlagerung (Johnson-Variante)*
41. *Claisen-Umlagerung (Carroll-Variante)*
42. *Claisen-Umlagerung (Arnold-Variante)*
43. *Claisen-Umlagerung (Ireland-Variante)*
44. *Clemmensen-Reduktion*
45. *Cohen-Verfahren*
46. *Collins-Oxidation*
47. *Collman-Reagenz*
48. *Cope-Eliminierung*
49. *oxy-Cope-Umlagerung*
50. *Corey-Fuchs-Verfahren*
51. *Corey-Kwiatkowski-Reaktion*
52. *Corey-Winter-Reaktion*
53. *Cram-/Cram-Chelat-Modell*
54. *Curtius-Umlagerung*
55. *1,3-Dipolare Cycloaddition*
56. *[2+2]Cycloaddition*
57. *Danishefsky-Dien*
58. *Darzens-Kondensation*
59. *DDQ*
60. *Dehydratisierung von Alkoholen*
61. *Delépine-Reaktion*

62. *Demjanov-Umlagerung*
63. *Dess-Martin-Oxidation*
64. *Diazotierung*
65. *Dieckmann-Kondensation*
66. *Diels-Alder-Reaktion*
67. *Di-π-Methan-Umlagerung*
68. *Dötz-Reaktion*
69. *Edman-Abbau*
70. *Enderssches RAMP/SAMP-Verfahren*
71. *En-Reaktion*
72. *Erlenmeyer-Regel*
73. *Eschenmoser-Tanabe-Fragmentierung*
74. *Esterpyrolyse*
75. *Evans-Aldol-Reaktion*
76. *Evans-Synthese α-chiraler Carbonsäuren*
77. *Favorskii-Umlagerung*
78. *Felkin-Anh-Modell*
79. *Fétizon-Reagenz*
80. *carbon-Ferrier-Umlagerung*
81. *Finkelstein-Reaktion*
82. *Fischer-Indol-Reaktion*
83. *Fischer-Veresterung*
84. *Fleming-Tamao-Oxidation*
85. *Friedel-Crafts-Acylierung*
86. *Friedel-Crafts-Alkylierung*
87. *Friedländer-Chinolinsynthese*
88. *Fries-Umlagerung*
89. *Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung*
90. *Gabriel-Synthese*
91. *Garner-Aldehyd*
92. *Gattermann-Synthese*
93. *Gattermann-Koch-Synthese*
94. *Gilman-Cuprate*
95. *Glaser-Reaktion (Eglinton-Kupplung)*
96. *Glycolspaltung*
97. *Gomberg-Bachmann-Reaktion*
98. *Grignard-Reaktion*
99. *Grob-Fragmentierung*
100. *Haller-Bauer-Reaktion*
101. *Haloform-Reaktion*
102. *Hammond-Postulat*
103. *Heck-Reaktion*
104. *Hell-Volhard-Zelinskii-Reaktion*
105. *Hendrickson-McMurry-Reagenz*
106. *Henry-Reaktion*
107. *Hofmann-Eliminierung*
108. *Hofmann-Umlagerung*
109. *Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung*
110. *Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung (Still-Gennari-Variante)*
111. *Hückel-Regel*
112. *Hünig-Base*
113. *Hunsdiecker-Reaktion*
114. *Hydroborierung*
115. *Hydroperoxid-Umlagerung*
116. *Iodlactonisierung*
117. *Jacobsen-Epoxidierung*
118. *Jones-Oxidation*
119. *Julia-Epoxidierung*
120. *Julia-(Lythgoe-)Olefinierung*
121. *Keck-Allylierung*
122. *Knoevenagel-Kondensation*
123. *Kolbe-Nitril-Synthese*
124. *Kolbe-Schmitt-Reaktion*
125. *Krapcho-Decarboxylierung*
126. *Kulinkovich-Reaktion*
127. *Lemieux-Johnson- u. Lemieux-von Rudloff-Ox.*

128. *Leuckart-Wallach-Reaktion*
129. *Lindlar-Katalysator*
130. *Lossen-Umlagerung*
131. *Luche-Reduktion*
132. *Majetich-Cyclobutan-Anellierung*
133. *Malonester-Synthese*
134. *Mannich-Reaktion*
135. *Matteson-Reaktion*
136. *McMurry-Kupplung*
137. *Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion*
138. *Meerwein-Salze*
139. *Michael-Addition*
140. *Mitsunobu-Reaktion*
141. *Mosher's Acid*
142. *Mukaiyama-Aldolreaktion*
143. *Mukaiyama-Redoxkondensation*
144. *Nazarov-Cyclisierung*
145. *Neber-Reaktion*
146. *Nef-Reaktion*
147. *Nozaki-(Takai-)Hiyama-(Kichi-)Reaktion*
148. *Noyori-Hydrierung*
149. *Nysted-Reagenz*
150. *Oxidationen von Alkoholen und Aldehyden*
151. *Oxidationen von aktivierten C-H-Bindungen etc.*
152. *Ozonolyse*
153. *Parikh-Doering-Oxidation*
154. *Paterno-Büchi-Cyclisierung*
155. *Pauson-Khand-Reaktion*
156. *Payne-Umlagerung*
157. *Pearlman-Katalysator*
158. *Pechmann-Kondensation*
159. *Perkin-Reaktion*
160. *Peterson-Olefinierung*
161. *Pictet-Spengler-Cyclisierung*
162. *Pinakol-Kupplung*
163. *Pinakol-Umlagerung*
164. *Prilezhaev-Reaktion*
165. *Prins-Reaktion*
166. *Reppe-Chemie*
167. *Ramberg-Bäcklund-Uml.*
168. *Raney-Nickel*
169. *Reduktionen*
170. *Reformatsky-Reaktion*
171. *Robinson-Anellierung*
172. *Rosenmund-Reduktion*
173. *Roush-Kupplung*
174. *Sakurai-Reaktion*
175. *Sandmeyer-Reaktion*
176. *Schiemann-Reaktion*
177. *Schiff-Base*
178. *Schmidt-Reaktion*
179. *Schwartz-Reagenz*
180. *Screttas-Yus-Verfahren*
181. *Selenoxidpyrolyse*
182. *Seyferth-Gilbert-Homologisierung (Seyferth-Verfahren)*
183. *Shapiro-Reaktion*
184. *Sharpless-Asymmetrische-Dihydroxylierung*
185. *Sharpless-Epoxidierung*
186. *Simmons-Smith-Reaktion*
187. *Skraup-Chinolinsynthese*
188. *Sonogashira-Kupplung*
189. *Steglich-Base*
190. *Stephens-Castro-Kupplung*
191. *Stevens-Umlagerung*
192. *Stille-Kupplung*
193. *Stobbe-Kondensation*
194. *Stork-Enamin-Reaktion*
195. *Strecker-Synthese*
196. *Suzuki-Kupplung*

197. Swern-Oxidation

198. Takai-Reaktion

199. Tebbe-Reagenz

200. Tiffeneau-Demjanov-Uml.

201. Tishchenko-Reaktion

202. Ugi-Kondensation

203. Ullmann-Reaktion

204. Umlagerungen

205. Veresterung / Aktivierung / Makrolactonisierung nach Mukaiyama, Yamaguchi und Corey-Nicolau

206. Vilsmeier-Formylierung (Vilsmeier-Haack)

207. Vinylcyclopropan-Umlagerung

208. Wacker-Verfahren

209. Wagner-Meerwein-Uml.

210. Weinreb-Amide

211. Weinreb-Reagenz

212. Wilkinson-Katalysator

213. Willgerodt-Kindler-Reaktion

214. Williamson-Ethersynthese

215. Wittig-Horner-Reaktion

216. Wittig-Olefinierung

217. Wittig-Olefinierung (Schlosser-Variante)

218. Wittig-Umlagerung

219. Wohl-Ziegler-Bromierung

220. Wolff-Umlagerung

221. Wolff-Kishner-Reduktion

222. Wolff-Kishner-Reduktion (Huang-Minlon-Variante)

223. Woodward-Hoffmann-Regeln

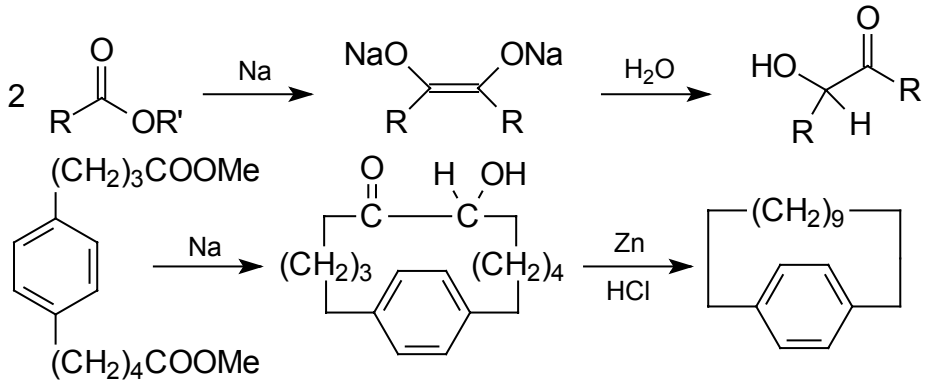
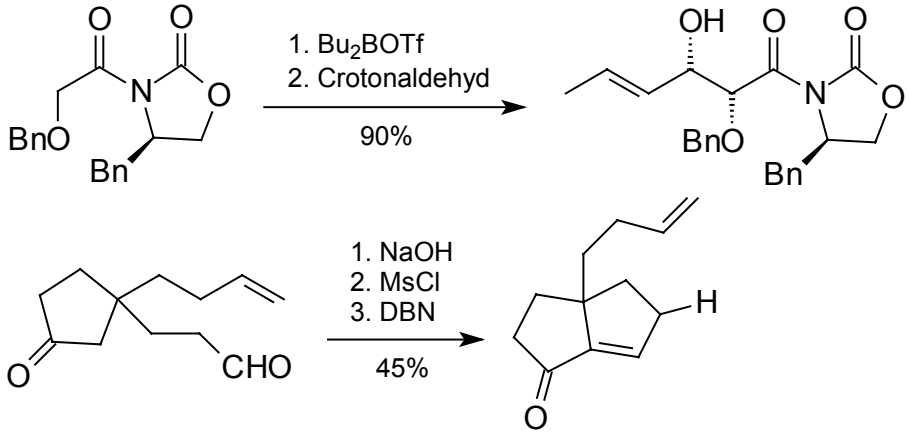
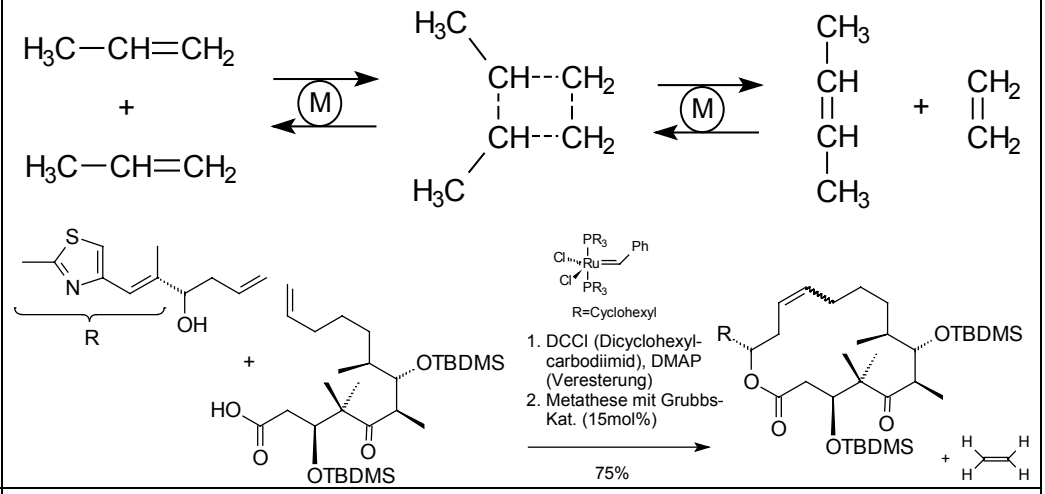
224. Wurtz-Reaktion

225. Zimmerman-Traxler-Übergangs-zustands-Modell

226. Schutzgruppen

227. PSE

228. Literatur

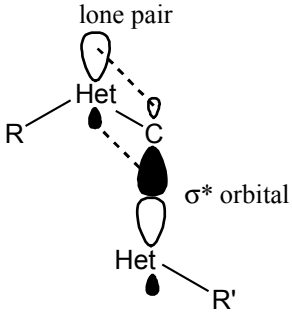
Acyloin-Kondensation ***(α-Hydroxyketone aus Carbonsäureestern mit Na in Xylol)***	
Aldolreaktion ***(Reaktion zweier Carbonylverbindungen (Enolat und Carbonyl-verb.) zu β-Hydroxy-carbonylverbindungen, evtl. Kondensation ($E1_{cb}$) ; E-Enolat → anti, Z-Enolat → syn; auch Nitroaldolreakt. möglich (Henry-R.))***	
Alkenmetathese ***(Umlagerung von Olefinen unter Metall-katalyse, z.B. Mo-Schrock-Carben-Komplexe, Grubbs-Kat. (Ru-Carben-Kompl.), Tebbe-Reagenz)***	
Alpha-Effekt ***(Erhöhung der Nucleophilie eines Nucleophils, wenn sich in Nachbarposition zum angreifenden Atom ein Atom mit freiem Elektronenpaar befindet)***	**z.B.: $Me_2C=NO^-$ oder NH_2NH_2 oder HO_2^-**

Anomerer Effekt

(stereoelektronischer Effekt, der z.B. eine polare Gruppe (Heteroatom) an einem C-Atom in α-Position zu einem Heteroatom (m. freiem Elektronenpaar) eines Heterosechsrings in axialer Position stabilisiert; von besonderer Bedeutung in der Zuckerchemie)

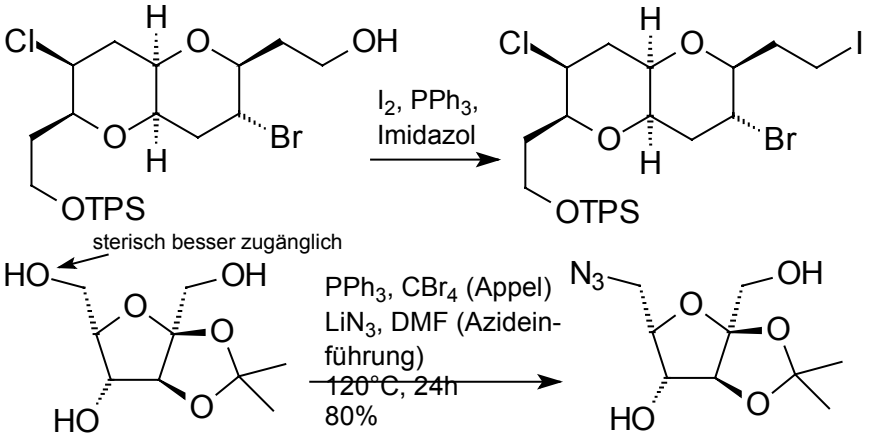
z.B. größere Stabilität von α-Glykosiden gegenüber β-Glykosiden

Stabilisierung des einen freien Elektronenpaars durch Überlapp mit einem antibindenden Orbital zwischen dem α-C und dem Heteroatom der polaren Gruppe:



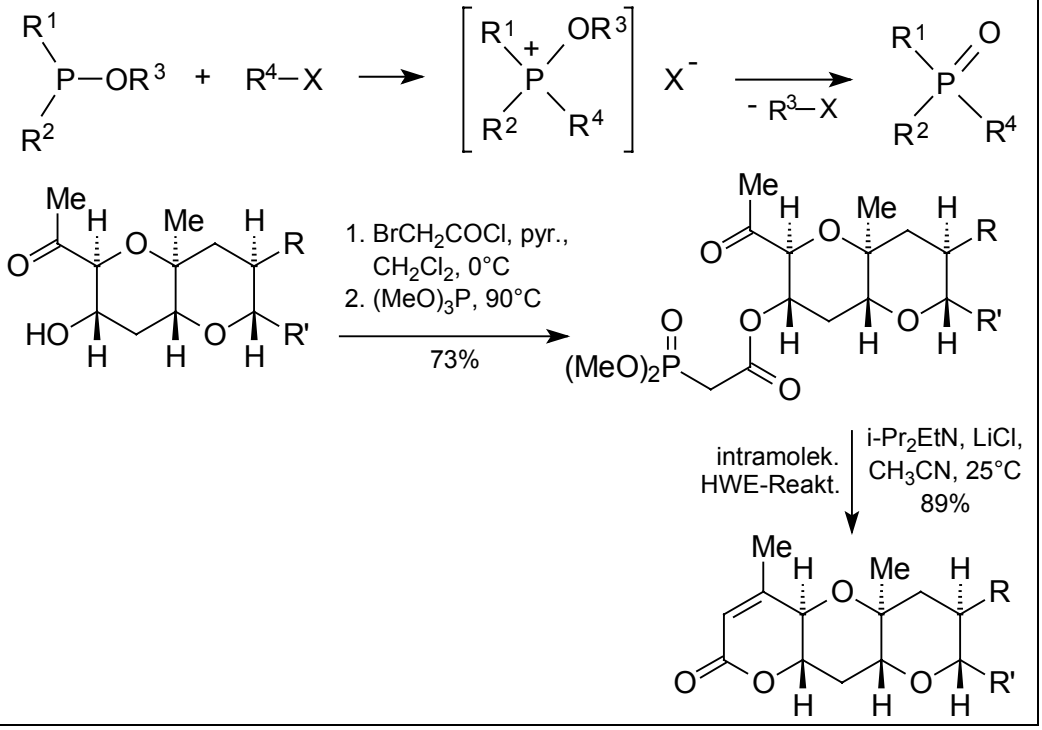
Appel-Reaktion

(Halogenierung von Alkoholen mit Triphenylphosphan und Halogenverb. wie CCl_4, Hexachloraceton od. Iod; Alternative zur Verwendung von z.B. PBr_3 od. $SOCl_2$; Spezialfall d. Mukaiyama-Redoxkondensation)



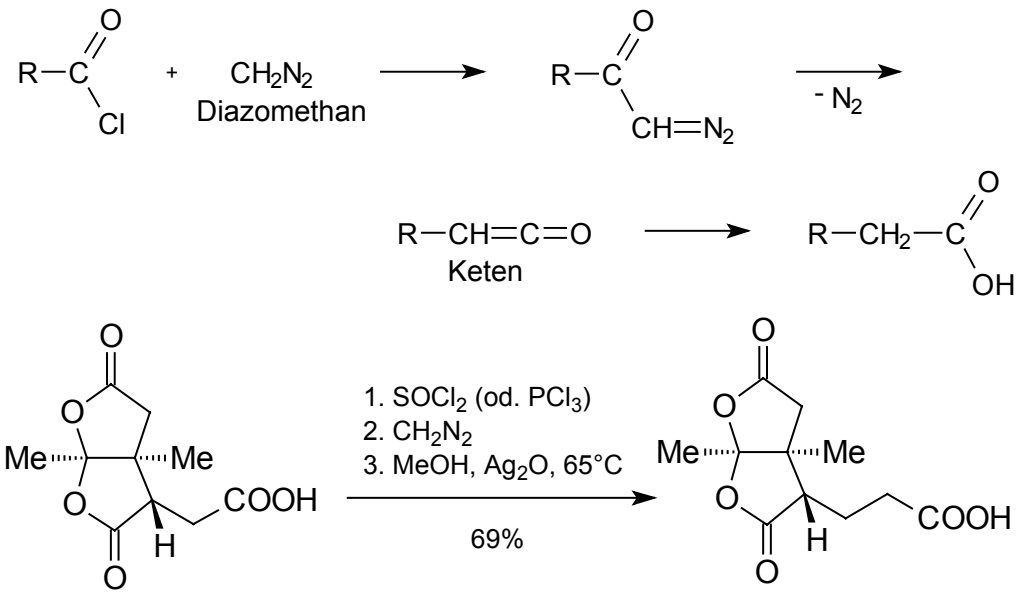
Arbusov-Reaktion

(Alkylierung von Estern dreiwertiger Phosphorsäuren mit Alkylhalogeniden zur Herstellung alkylierter Ester fünfwertiger Phosphorsäuren; S_N2-Reakt. m. P-Nucleophilen; bei Verwendung von Phosphorigsäureestern $P(OR)_3$ und $X\text{-}CH_2COOR'$ entstehen β-Alkoxycarbonylphosphonsäureester, Edukte für die Horner-W.-E.-Reakt.; Wittig-Horner-Edukte auch herstellbar)



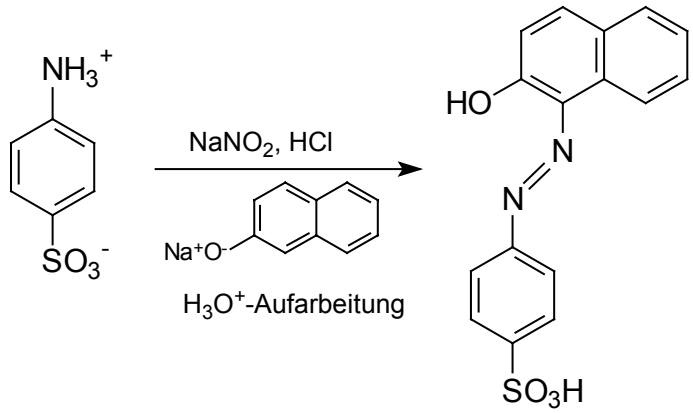
Arndt-Eistert-Synthese

(Kettenverlängerung von Carbonsäuren um eine Methylengruppe mit 2 eq Diazomethan, Ag_2O als Kat. und H_2O od. ROH; enthält Wolff-Umlagerung als Teilschritt)



Azokupplung

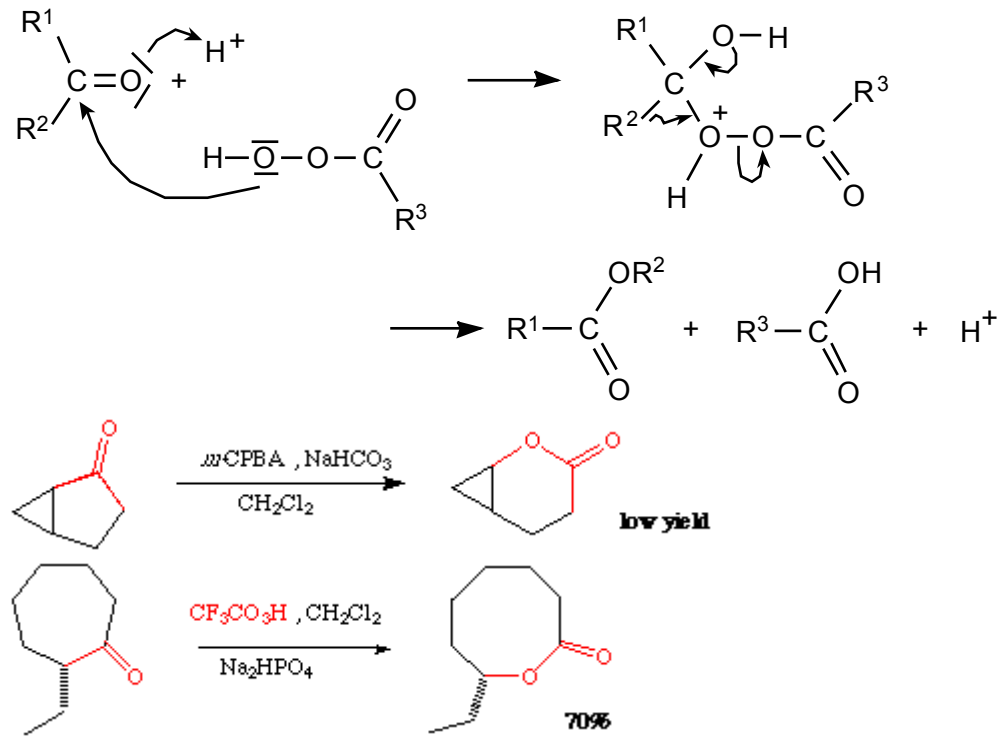
(Kupplung von Diazonium-Ionen mit elektronenreichen Aromaten; Reduktion des Produkts liefert Amine: Alternative zur Sequenz Nitrierung + Reduktion)



Baeyer-Villiger-Oxidation

(Baeyer-Villiger-Umlagerung)

(Oxidation von Ketonen zu Estern unter Verwendung von H_2O_2 od. einer Persäure; Regioselektivität bei unsymm. Ketonen folgt aus Wanderungstendenz der versch. Reste: $CR_3 > R_2CH > Ar > RCH_2 > CH_3$; Intermediat rechts oben ist das sog. Criegee-Intermediat)



Baldwin-Regeln

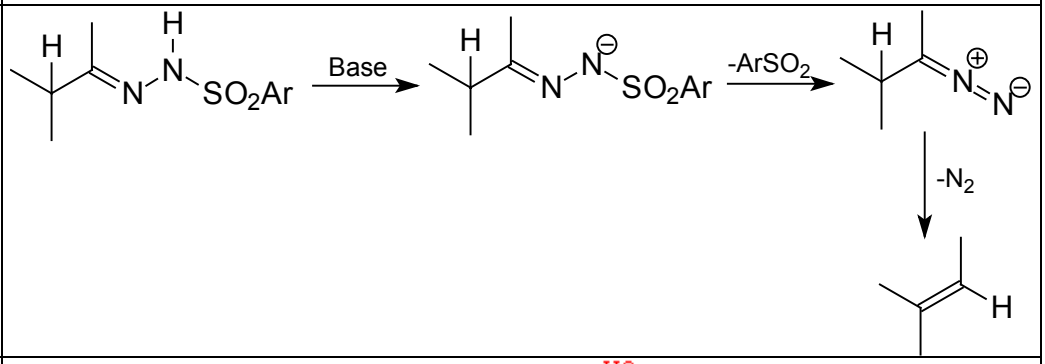
(Regeln, die den Verlauf von intramolekularen Ringschluß-reaktionen vorhersagen)

Ringgröße	exocyclisch sp (dig)	exocyclisch sp^2 (trig)	exocyclisch sp^3 (tet)	endocyclisch sp (dig)	endocyclisch sp^2 (trig)
3	-	+	+	+	-
4	-	+	+	+	-
5	+	+	+	+	-
6	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+	+

(+: favorisiert; Ringgröße: Größe des gebildeten Rings; exo/endo: Stellung der Bindung zur Abgangsgruppe relativ zum gebildeten Ring; Hybridisierung des Zentrums, an dem Abgangsgruppe sitzt)

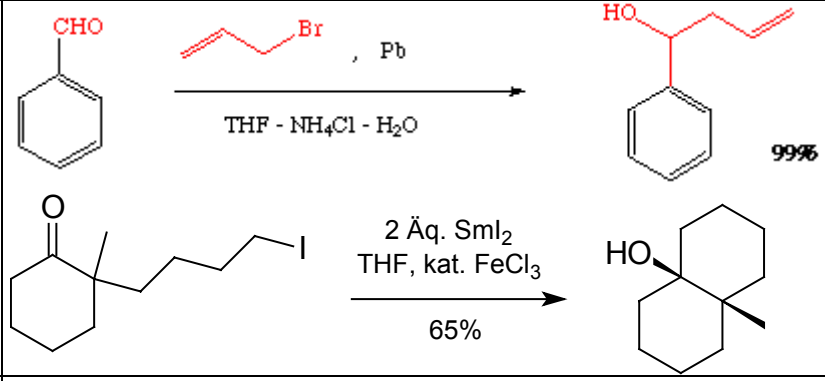
Bamford-Stevens-Reaktion

(Alkene aus Tosylhydrazonen)



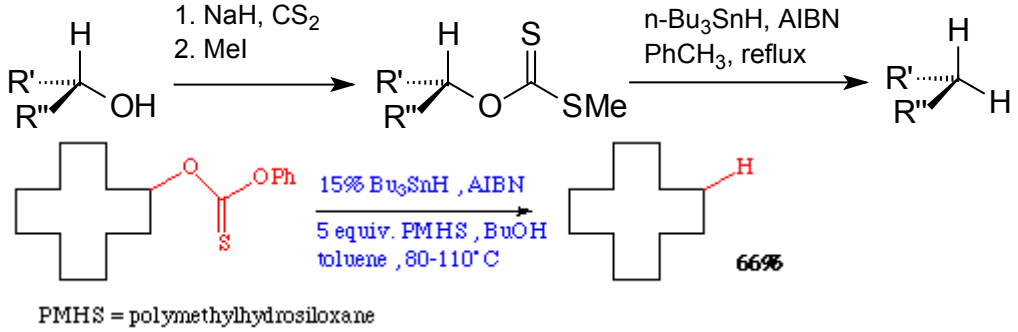
Barbier-Reaktion

(Erzeugung von Organometallverb. aus Halogeniden in Anwesenheit einer Carbonylverb. und in-situ-Reaktion dieser Teilchen miteinander)



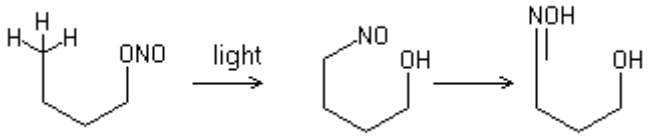
Barton-McCombie-Desoxygenierung

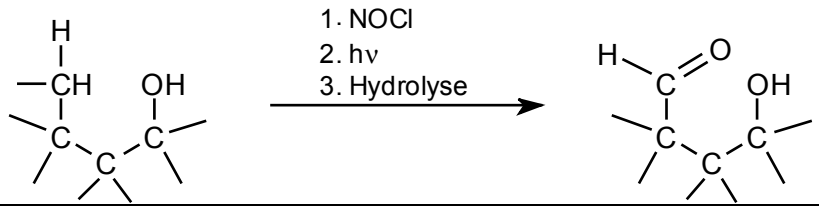
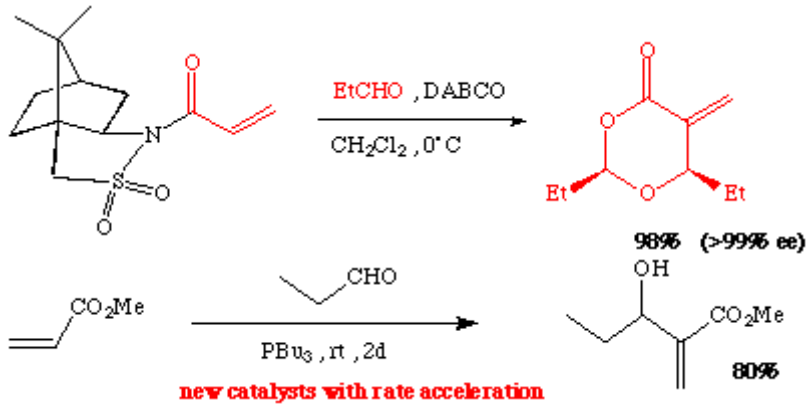
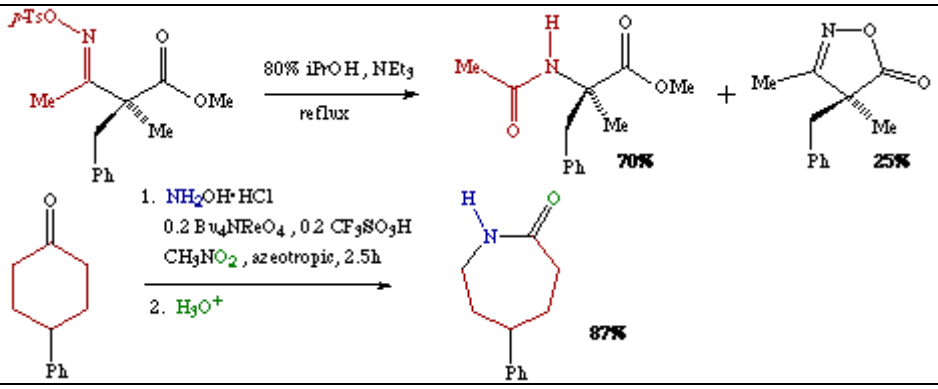
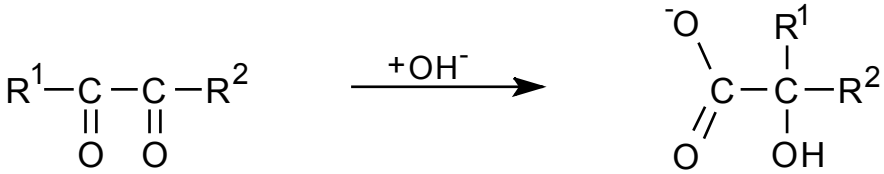
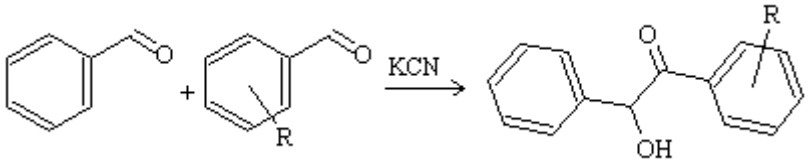
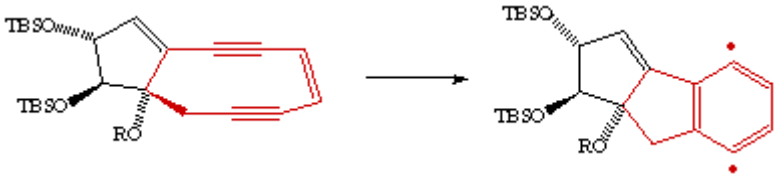
(Substitution einer OH-Gruppe durch H in zwei Schritten; erst Generierung eines Thioxoesters, dann radikalische Desoxygenierung mit n-Bu_3SnH)

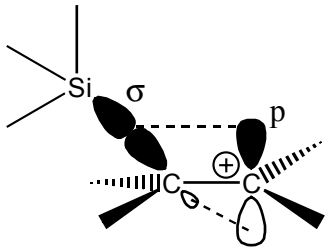
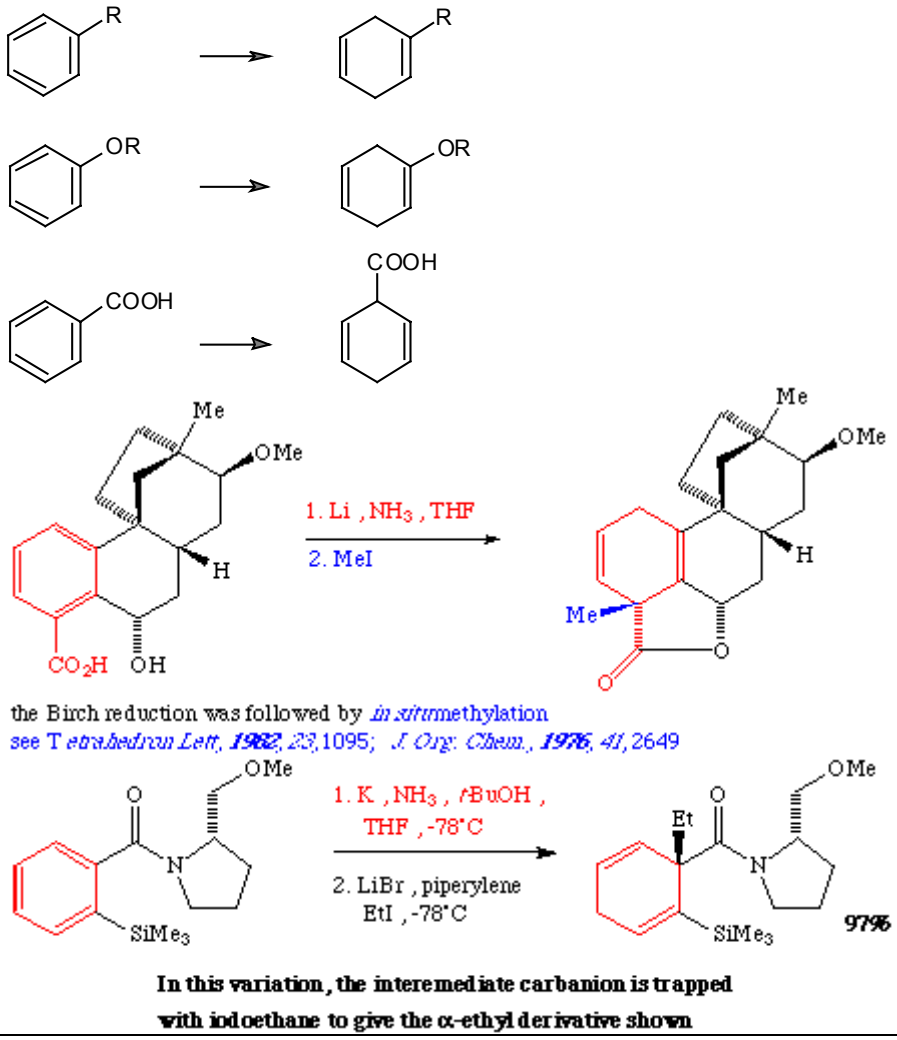


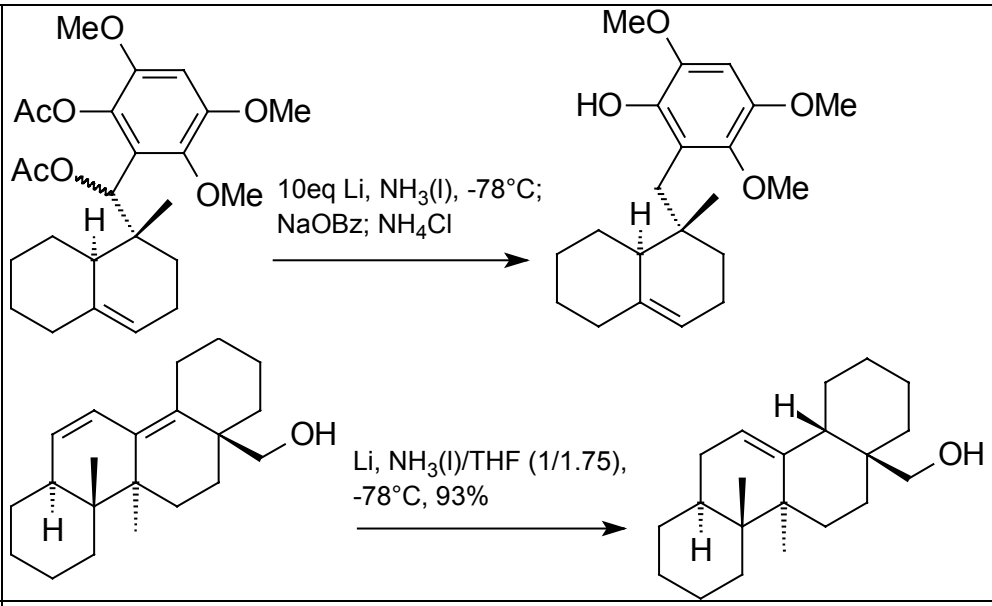
Barton-Reaktion

(Oxidation einer Methylgruppe in γ-Stellung zu einem Alkohol zum Aldehyd; Alkohol bleibt erhalten; Nitrit-Ester-



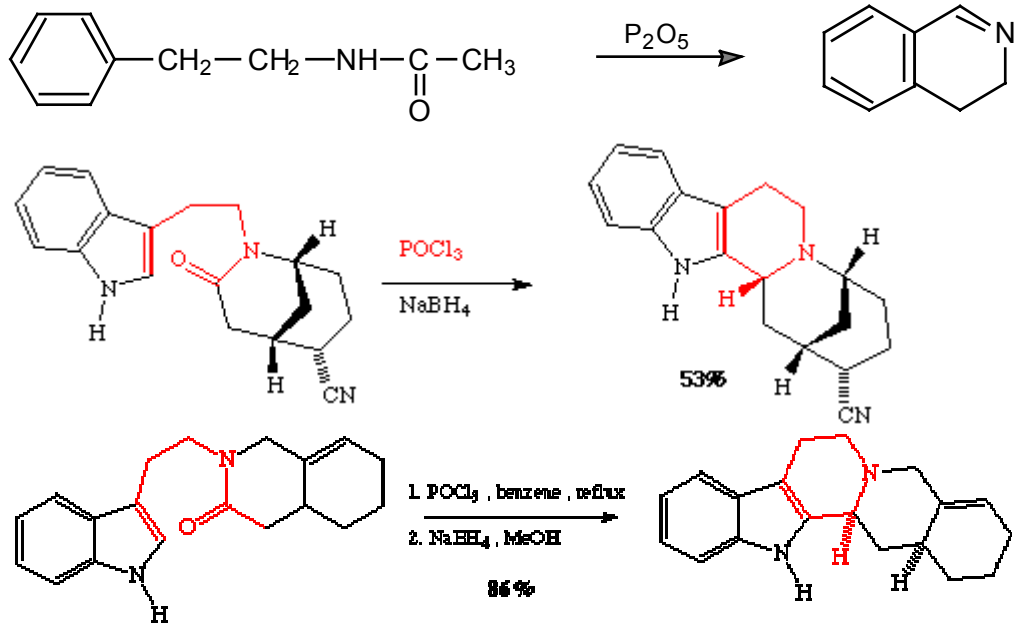
Photolyse; Nitrit-Ester aus Alkohol und Nitrosyl-Chlorid darstellbar)	
Baylis-Hillman-Reaktion ***(C-C-Bindungsknüpfung zwischen α-Position eines aktivierten Alkens und einem elektronenarmen sp^2-Kohlenstoff; tertiäre Amine (meist DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2] octan) als Kat.)***	
Beckmann-Umlagerung ***(Umlagerung von Oximen zu N-substituierten Carbonsäureamiden)***	
Benzilsäure-Umlagerung ***(Umlagerung von 1,2-Diketonen zu α-Hydroxycarbonsäuren)***	
Benzoin-Kondensation ***(Benzoine aus aromatischen Aldehyden)***	
Bergman-Cyclisierung ***(Cyclisierung von Endiinen unter Aromatenbildung; das Diradikal***	

reagiert mit Wasserstoffdonatoren (oft 1,4-Cyclohexadien) zu Aromaten)	
Beta-(Silyl-)Effekt ***(stabilisiert β-Silyl-Carbokationen; positive Ladung wird durch Hyperkonjugation stabilisiert; ähnliche stabilisierende Orbital-Wechselwirkungen findet man auch in α-Silyl-Carbanionen)***	
Birch-Reduktion ***(Partielle Reduktion aromatischer Verbindungen mit Na od. Li in NH_3(l); durch Abfangen des intermediären Carbanions mit Elektrophilen (z.B. Alkylhalogeniden) ergibt sich eine Alkylierungsmöglichkeit)***	



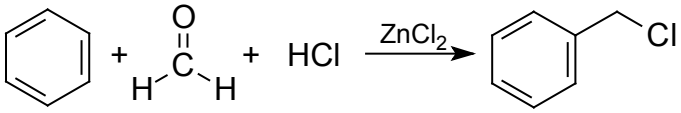
Bischler-Napieralski-Isochinolin-Synthese

(Intramolekulare Vilsmeier-Reaktion; unter Wasserabspaltung verlaufende Cyclisierung von 2-Phenylethylamin-acylaten zu 3,4-Dihydroisochinolinen unter dem Einfluß von Phosphorpentoxid, Zinkchlorid u.a. Entwässerungsmitteln)



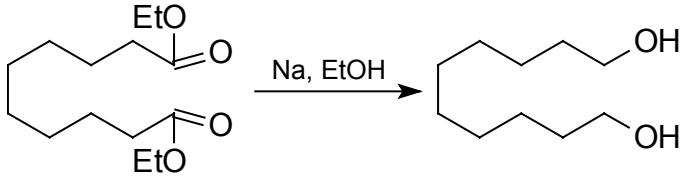
Blanc-Reaktion

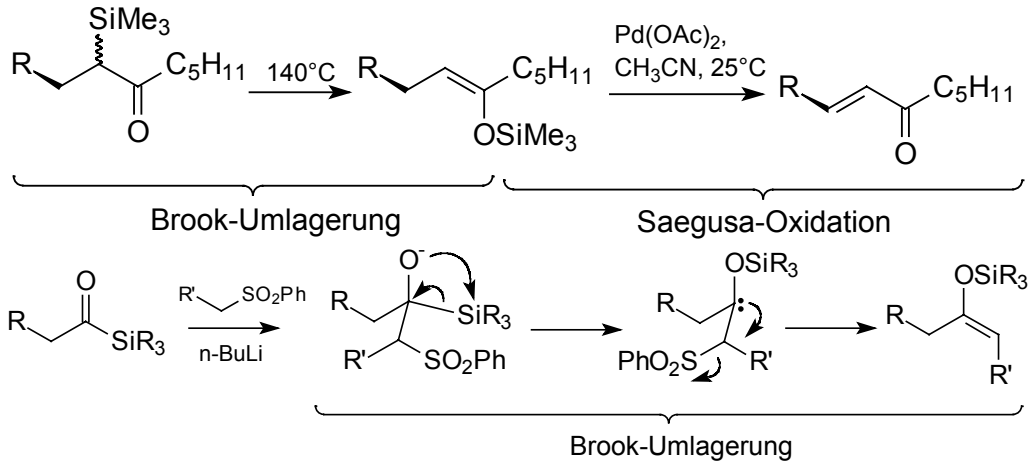
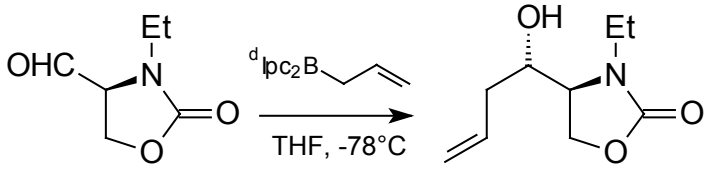
(Chlormethylierung von Aromaten)

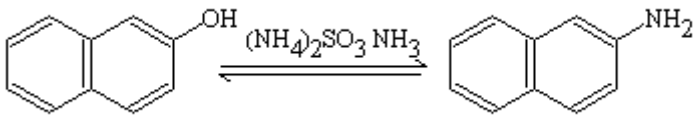
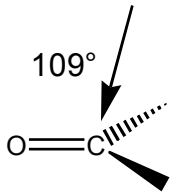
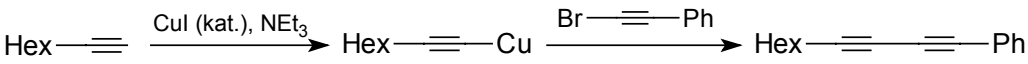
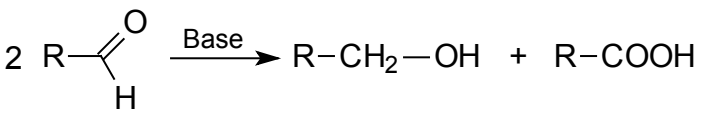


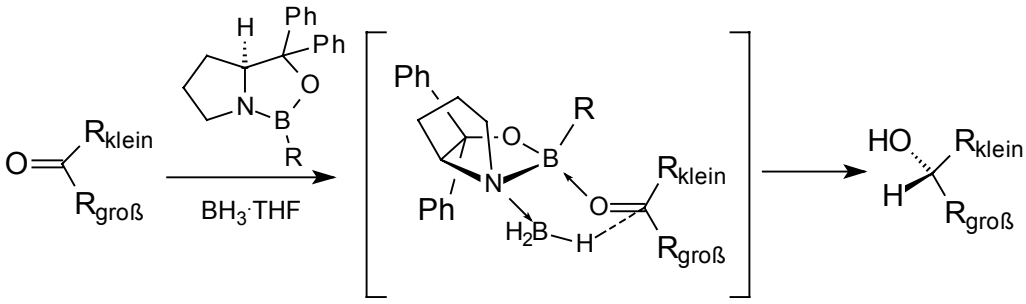
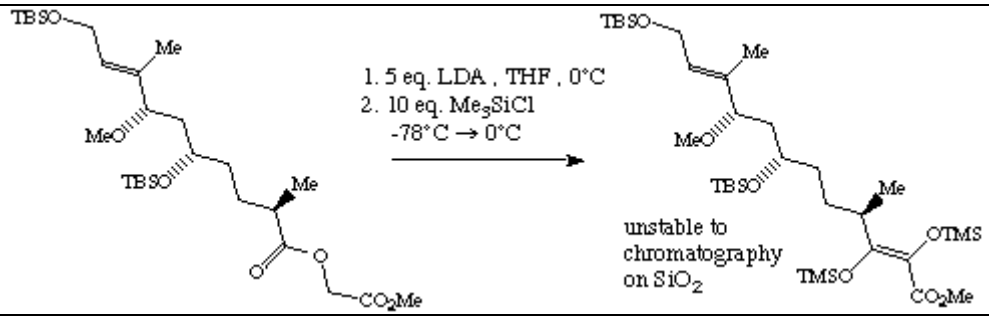
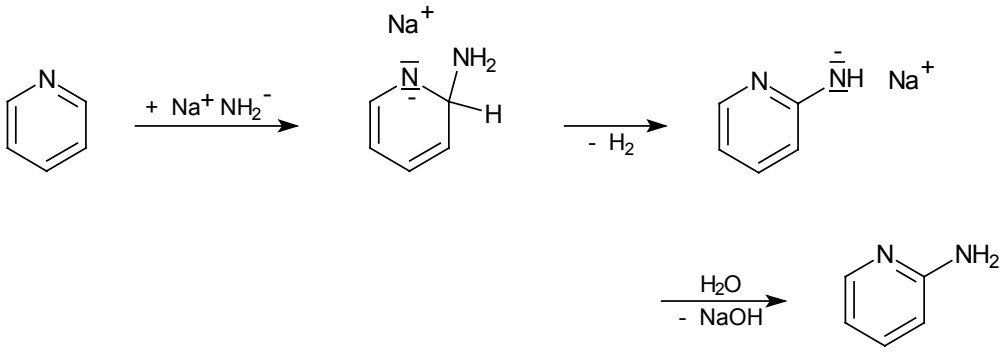
Bouveault-Blanc-Reduktion

(Reduktion von Estern zu prim. Alkoholen mit Na in Ethanol; heute eher unüblich, außer für chemoselekt. Red. von Estern neben Carbonsäuren)



Bredt'sche Regel ***(Doppelbindungen werden selten zu Brückenkopf-C-Atomen gebildet, da die p-Orbitale der benachbarten sp^2-hybridisierten C-Atome aus geom. Gründen meist nicht gut überlappen können.)***	
Brook-Umlagerung ***(thermische Umlagerung α-silylierter Carbonylverb. oder anderer Silylverb. (Bsp.: Brook-Uml. in einer Julia-Olefinierungs-artigen Reakt.) zu Silylenolethern; diese können z.B. in der Mukaiyama-Aldolreaktion eingesetzt werden od. mittels <u>Saegusa-Oxidation</u> (Bsp.) in α,β-unges. Carbonylverb. umgewandelt werden; Triebkraft ist die Bildung einer gegenüber Si-C sehr stabilen Si-O-Bindung)***	
Brown-Reagenz ***(Diisocampheyl-allylboran (Ipc_2B-Allyl), chirales Reagenz zur asymmetrischen Allylierung von Aldehyden (Crotylierung mit Ipc_2B-Crotyl);*** ***<u>Browns Chlorboran</u> (Ipc_2B-Cl) dient der enantioselektiven Reduktion von Carbonylverb.;*** ***Ipc_2B-H wird zur asym-***	

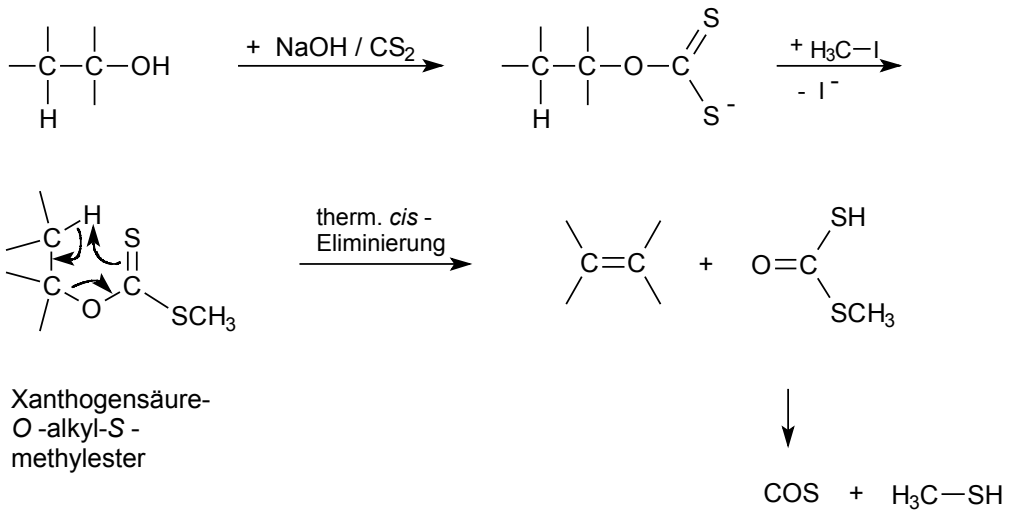
metrischen Hydroborierung eingesetzt)	
Bucherer-Reaktion ***(Überführung von Naphtolen in Naphtylamine durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniumsulfit)***	
Bürgi-Dunitz-Prinzip ***(Annäherung eines Nucleophils an einen Aldehyd (Keton) unter einem Winkel von 109° statt senkrecht; so werden Wechselwirkungen zwischen den π-Elektronen der C=O-Bind. und dem Nu minimiert)***	
Cadiot-Chodkiewicz-Verfahren ***(1,3-Diine aus Brom- oder Iodalkinen und terminalen Alkinen in Gegenwart von NEt_3 und CuI (kat.); ähnlich Stephens-Castro-, Cacchi-, Sonogashira-Kuppl.)***	
Cannizzaro-Reaktion ***(Disproportionierung von Aldehyden unter dem Einfluß von Alkalien in Alkohol u. Carbonsäure)***	

CBS-Reduktion ***(Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion)*** ***(Corey-Itsuno-Verfahren)*** ***(Enantioselektive Reduktion von Carbonylverbindungen mit chiralen Oxazaborolidin-Katalysatoren und achiralen Boranen (BH_3, Catecholboran etc.) als stöch. Reduktionsmittel; der im Bsp. gezeigte Kat. wird als CBS-Katalystor bezeichnet und mit verschiedenen Resten R (H, Me, n-Bu etc.) standardmäßig verwendet)***	 (je nach Verwendung des (R)- oder (S)-CBS-Katalysators (Bsp. (S)-Kat.) kann man beide Enantiomere des Alkohols gezielt herstellen (oder Umwandlung der Enantiomere über Mitsunobu-Inversion))
Chan-Umlagerung ***(???)***	
Chichibabin-Reaktion ***(Tschitschibabin-R.)*** ***(Herstellung von 2-Aminopyridinen u. -chinolinen durch Erhitzen der unsubstituierten Verb. mit Natriumamid (Aminierung; mit Natriumamid in fl. Ammoniak u. $KMnO_4$ gelingt auch die Aminierung von Di,- Tri- u. Tetrazinen))***	

Chugaev-Reaktion

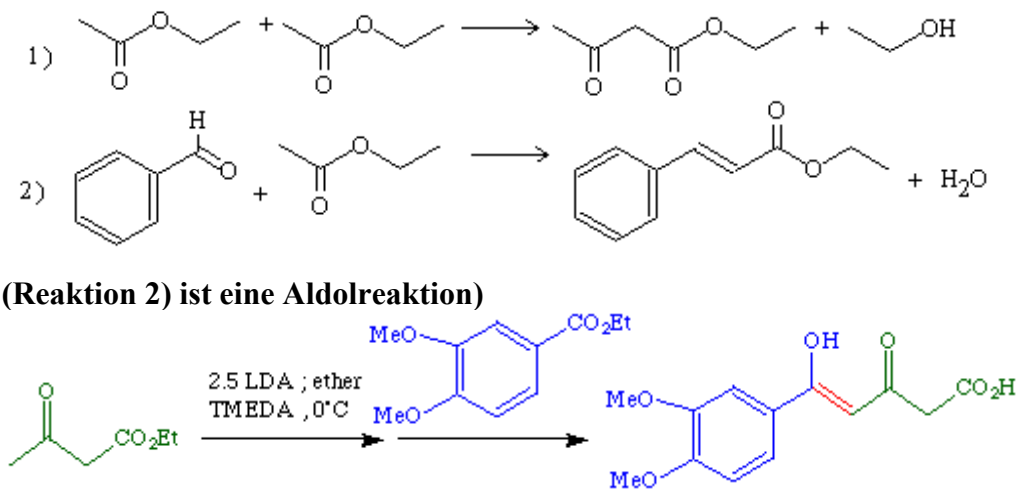
(Tschugaeff-R.)

(Olefinbildung durch Eliminierung von Xanthogensäureestern; ähnlich: Selenoxidpyrolyse)



Claisen-Kondensation

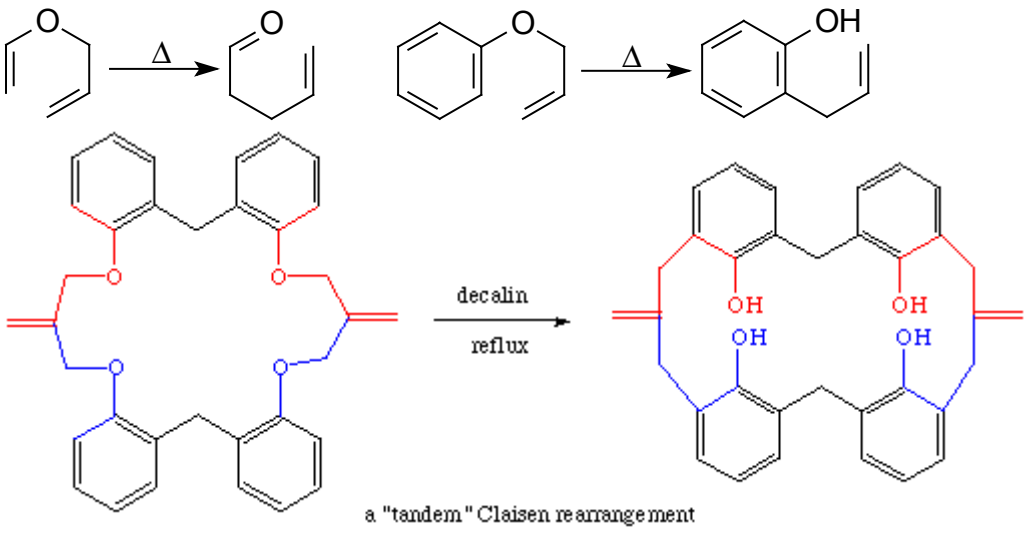
(Kondensation von Carbonsäureestern zu β-Ketoestern; Bez. für Alkanolat-katalysierte Kondensationen von Verb. mit aktivierter CH_2-Gruppe u. Estern die zu β-Oxocarbonsäureestern führen können)

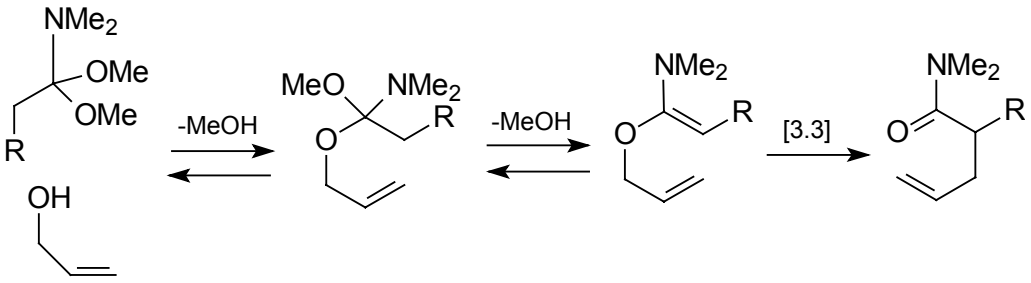
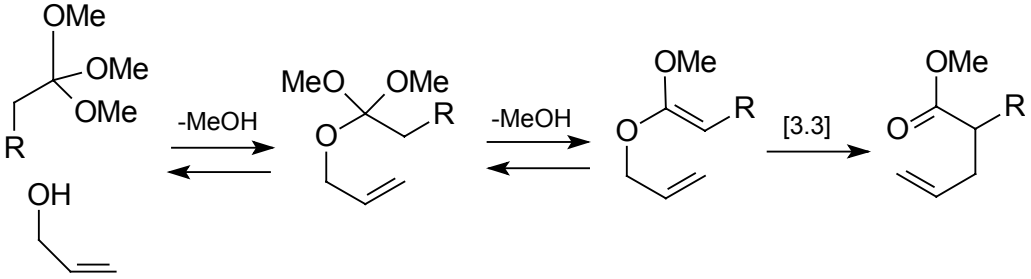
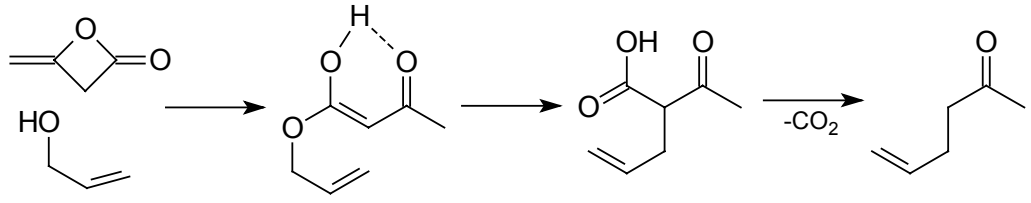
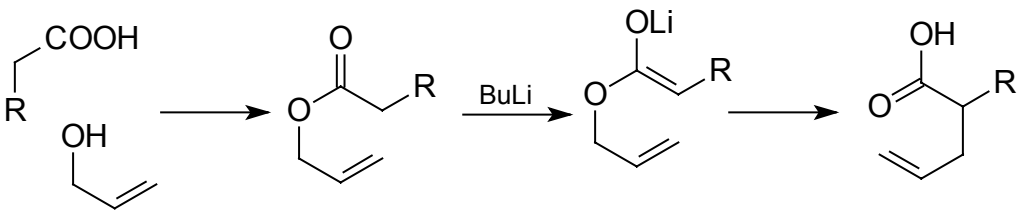


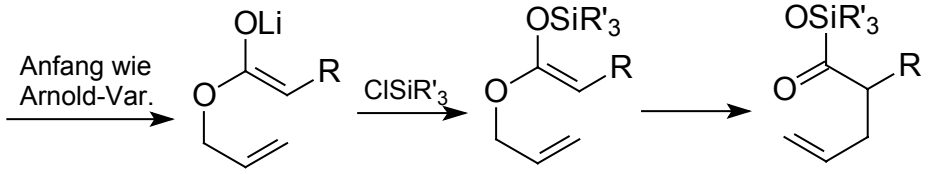
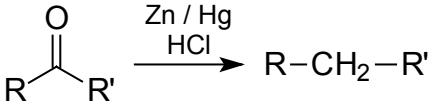
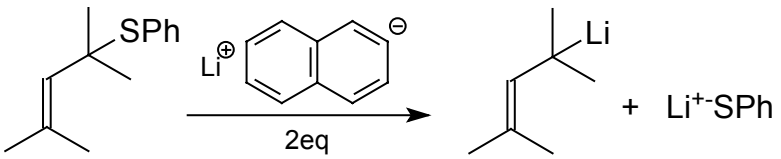
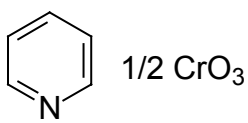
Claisen-Umlagerung

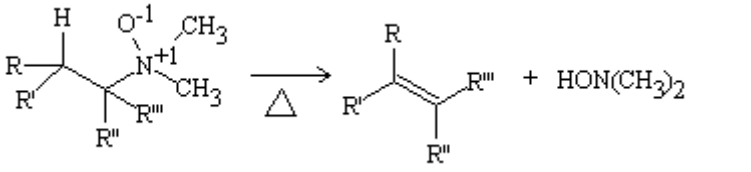
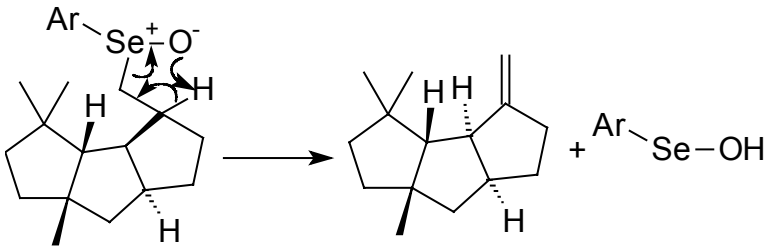
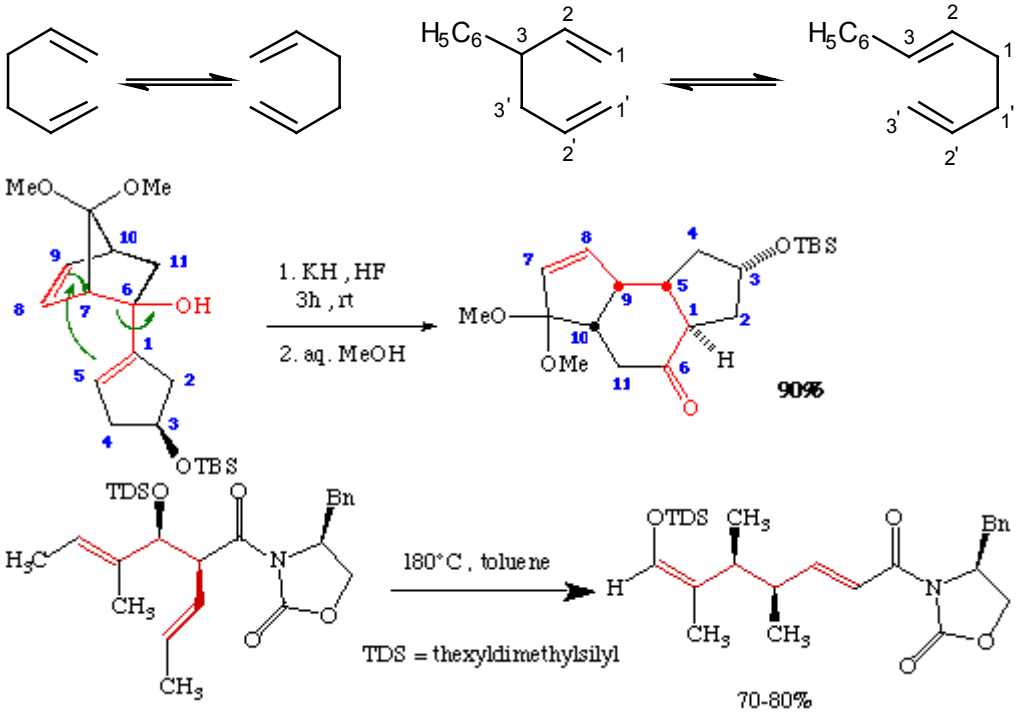
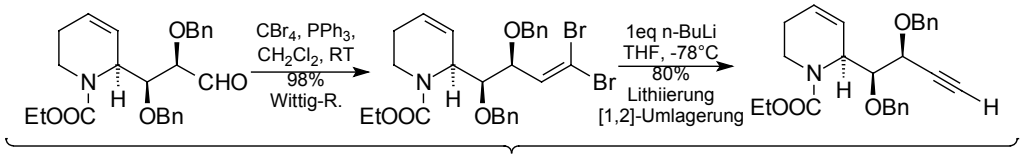
(herkömmlich)

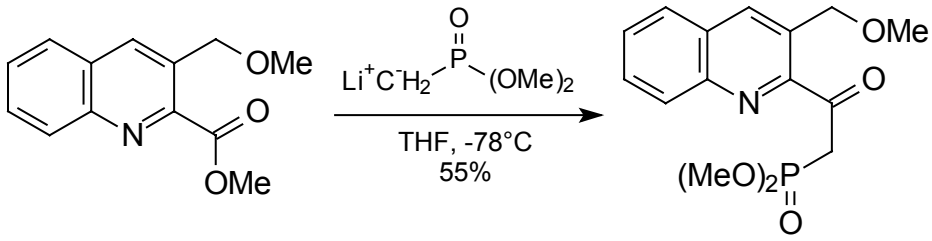
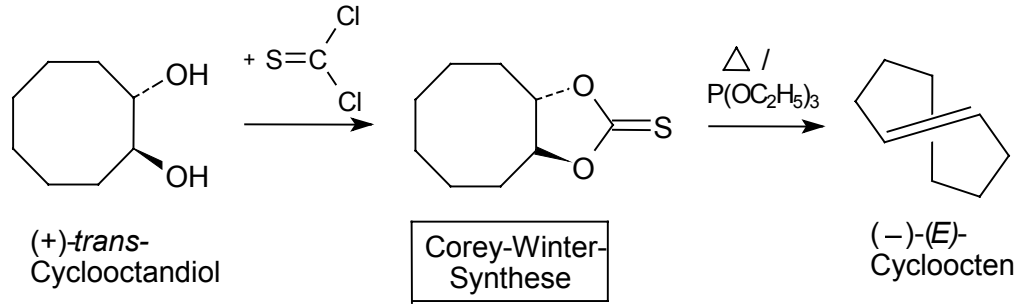
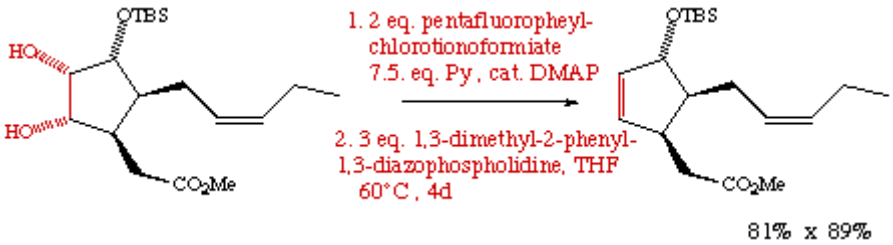
(thermische Umlagerung von Allylvinylethern bzw. von Allylarylethern zu γ,δ-ungesättigten Aldehyden od. Ketonen bzw. ortho-Allylphenolen, [3,3]sigmatrope Umlagerung; oxo-Cope-Umlagerung)

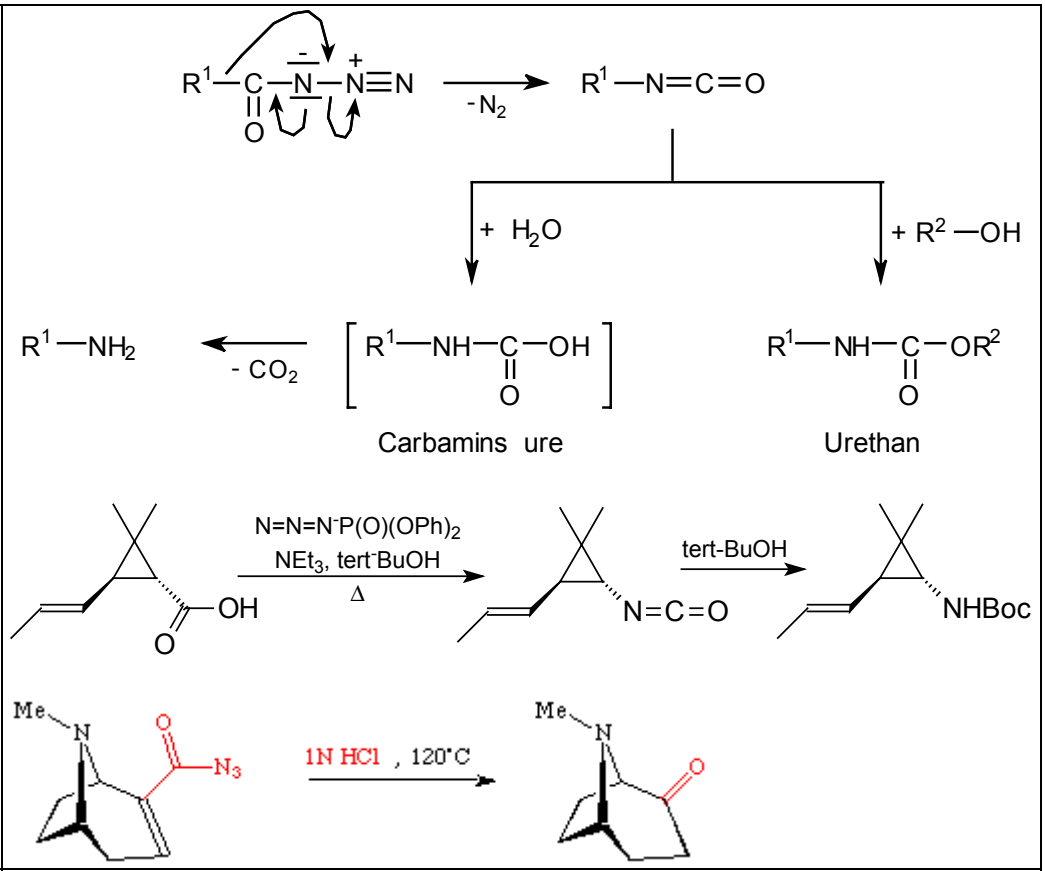
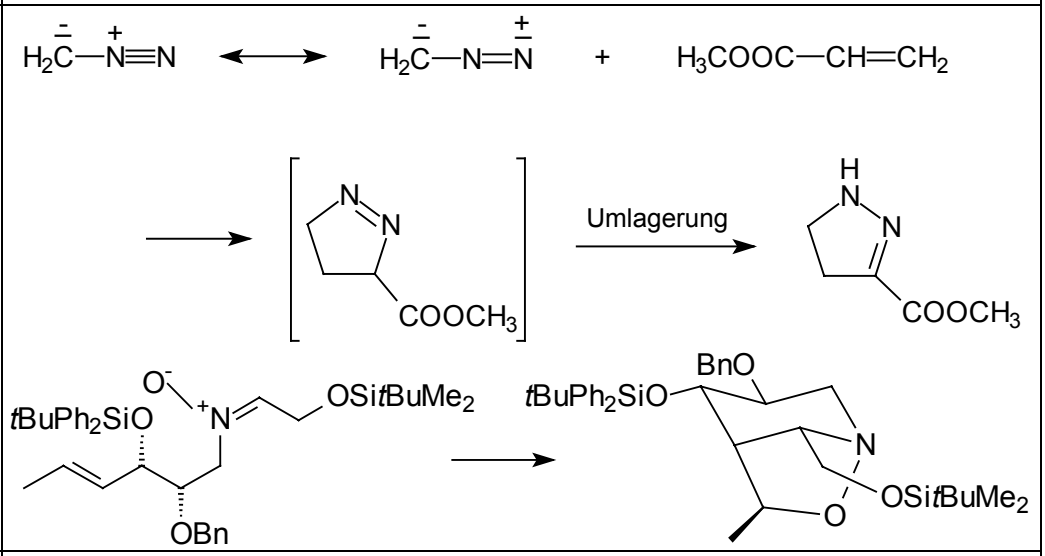
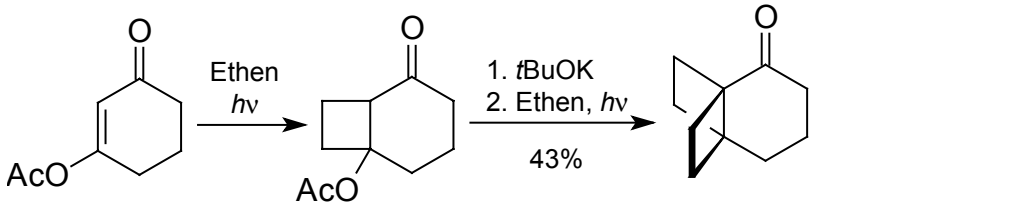
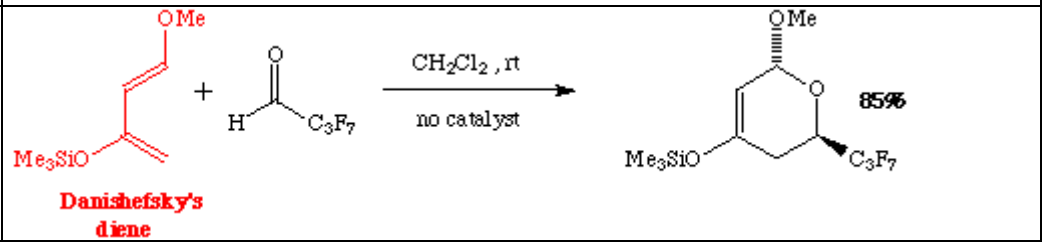


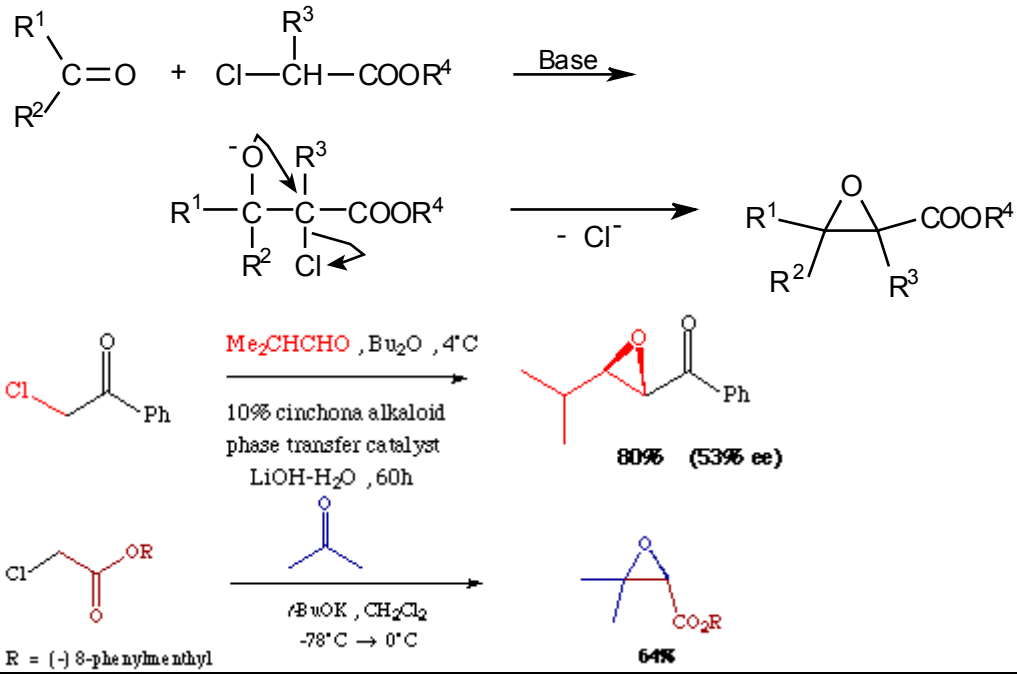
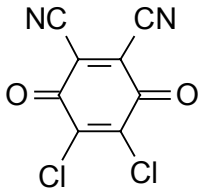
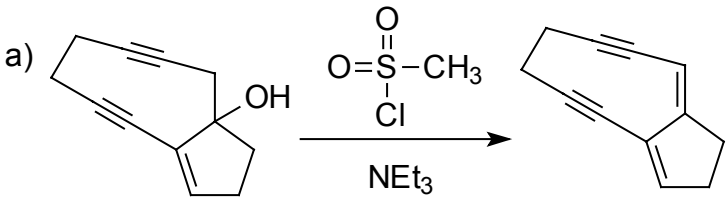
Claisen-Umlagerung ***(Eschenmoser-Variante oder Eschenmoser-Claisen)*** ***(Verwendung des Dimethylacetals eines Dimethylacetamids und eines Allylalkohols, thermische Umlagerung zu γ,δ-ungesättigtem Amid)***	
Claisen-Umlagerung ***(Johnson-Variante oder Orthoester-Variante)*** ***(Umsetzung eines Orthoesters mit einem Allylalkohol unter sauren Bed. in der Hitze, nach zweimaliger MeOH-Abspaltung entsteht ein γ,δ-unges. Ester)***	
Claisen-Umlagerung ***(Carroll-Variante)*** ***(Diketen wird durch einen Allylalkohol geöffnet, nach der Umlagerung wird CO_2 abgespalten; es entsteht γ,δ-ungesättigtes Keton)***	
Claisen-Umlagerung ***(Arnold-Variante)*** ***(Einsatz von Allylestern, stark basische Bed. nötig; es entsteht***	

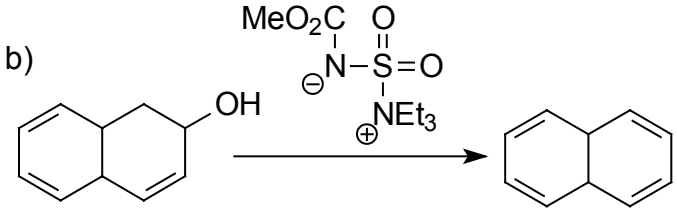
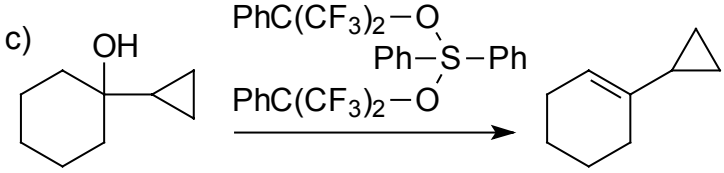
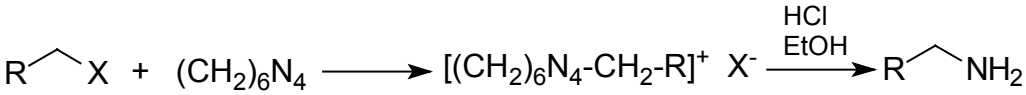
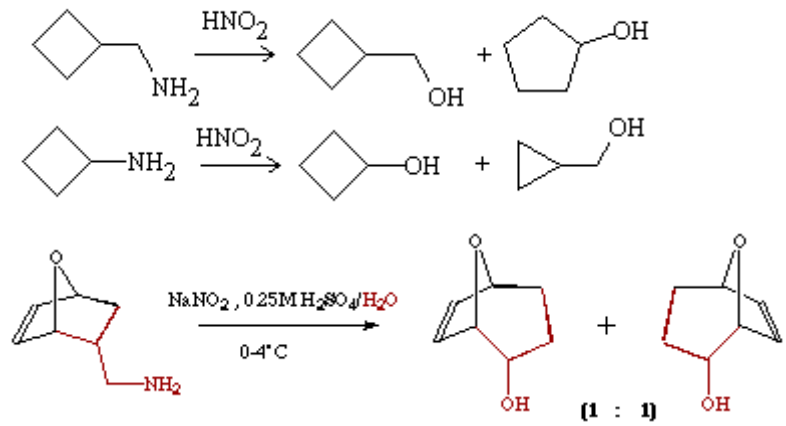
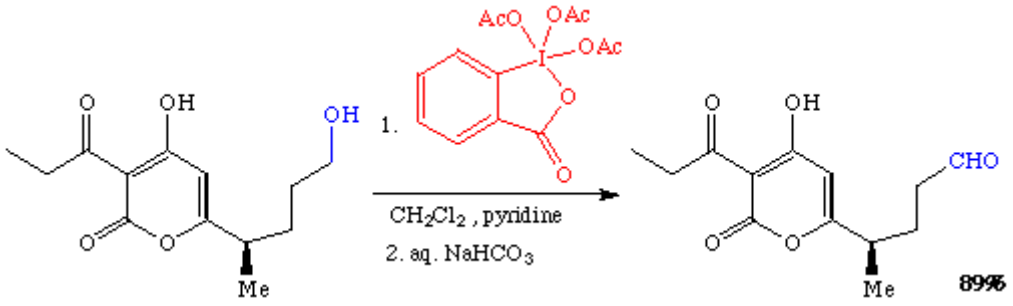
γ,δ-ungesättigte Carbonsäure)	
Claisen-Umlagerung ***(Ireland-Variante)*** ***(Einsatz von Allylestern, allerdings Überführung in Silylketenacetale, Umlagerung bei RT unter neutralen Bed.; H^+ führt am Ende zu γ,δ-ungesättigten Carbonsäuren)***	
Clemmensen-Reduktion ***(Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Kohlenwasserstoffen mit Zn/Hg und HCl; saure Bed.; s.a. Wolff-Kishner-Red.; weitere Alternative: redukt. Entschwefelung von Dithioacetalen mit Raney-Ni/H_2)***	
Cohen-Verfahren ***(Reduktive Lithiierung von Alkylarylsulfiden)***	
Collins-Oxidation ***(Collins-Reagenz: Py·½CrO_3; prim. Alkohole werden zu Aldehyden, sek. Alkohole zu Ketonen oxidiert)***	

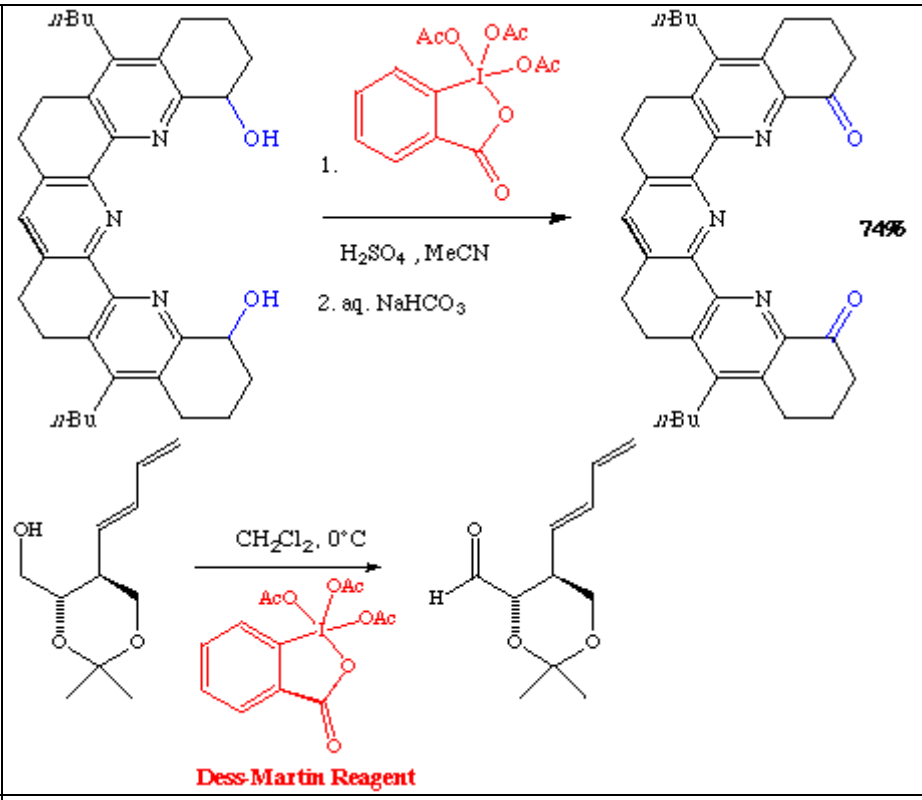
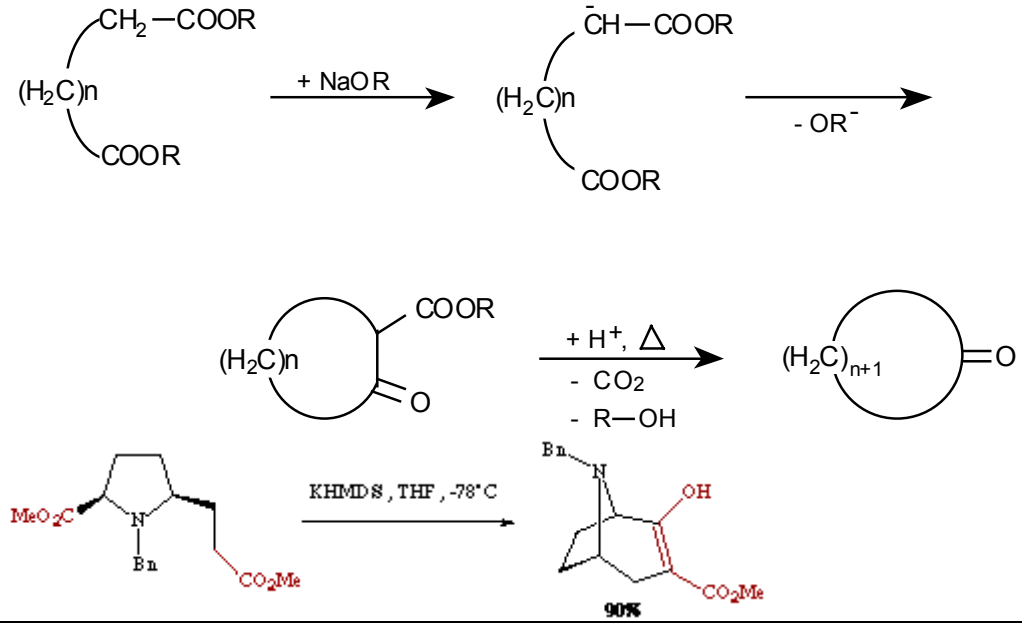
Collman-Reagenz ***([Dinatriumtetracarbonylferrat(II)] $Na_2[Fe(CO)_4]\cdot 1.5$ Dioxan)***	**Bsp.:** dient zur Synth. von Carbonyl-Verb., Estern, Amiden u. Carbonsäuren aus Alkyl- u. Acylhalogeniden od. Carbonsäuren; hohe Ausbeuten, Toleranz anderer funkt. Gruppen (Ketone, Nitrile etc.); Umpolung: Carbonylkohlenstoff reagiert als Nucleophil
Cope-Eliminierung ***(Eliminierung von Aminoxiden (aus Aminen durch Ox. z.B. mit H_2O_2) zu Olefinen)***	  (syn-Elim., die nach einem zur Cope-Elim. analogen Mechanismus verläu
Cope-Umlagerung ***(therm. Isomerisierung von 1,5-Dienen, konzertierte [3.3]sigmatrope Umlagerung; trägt das Edukt in 3- oder 4-Position einen Substituenten (z.B. OH), mit dem die neue Doppelbindung ein konjugiertes System ausbilden kann, so verläuft sie besonders gut und irreversibel, da das Cope-Produkt zum Aldehyd od. Keton tautomerisiert (oxy-Cope-Variante, s. Bsp.))***	 1. KH, HF 3h, rt 2. aq. MeOH 90% 180°C, toluene TDS = thexyldimethylsilyl 70-80%
Corey-Fuchs-Verfahren ***(Transformation eines Aldehyds in ein Alkin)***	 CBr_4, PPh_3, CH_2Cl_2, RT 98% Wittig-R. 1eq n-BuLi THF, -78°C 80% Lithiierung [1,2]-Umlagerung Corey-Fuchs-Verfahren

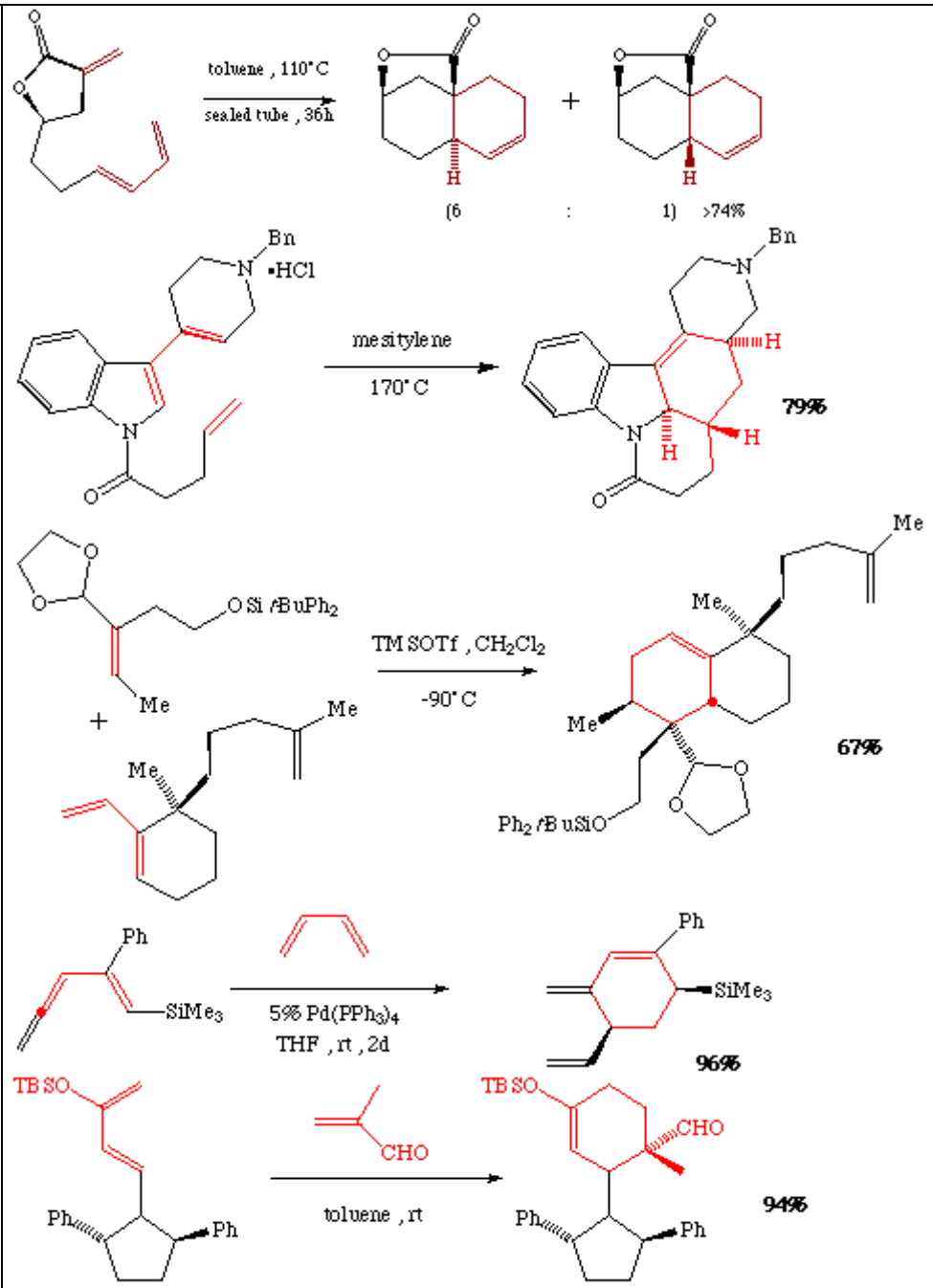
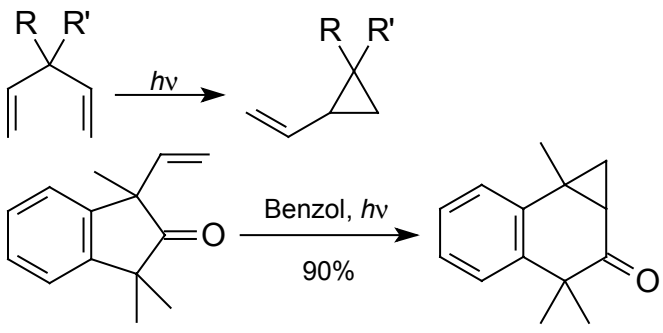
Corey-Kwiatkowski-Reaktion ***(Acylierung von metallierten Phosphonsäureestern zu β-Ketophosphonsäureestern, Edukten für die Horner-W.-E.-Reakt.)***	
Corey-Winter-Reaktion ***(Olefinsynthese durch Eliminierung vicinaler Diole; sterospezif. Fragmentierung von Thiocarbonaten zur Herst. enantiomerenreiner Alkene; syn-Diole: E-Olefine, anti-Diole: Z-Olefine; syn/anti bezogen auf C-Kette in Zickzackschreibweise, für cycl. Systeme ist so z.B. trans = syn)***	 (+)-*trans*-Cyclooctandiol Corey-Winter-Synthese (–)-(*E*)-Cycloocten  81% x 89%
Cram-/Cram-Chelat-Modell ***(Modell zur Vorhersage des stereochemischen Verlaufs des Angriffs eines Nucleophils auf einen α-chiralen Aldehyd)***	

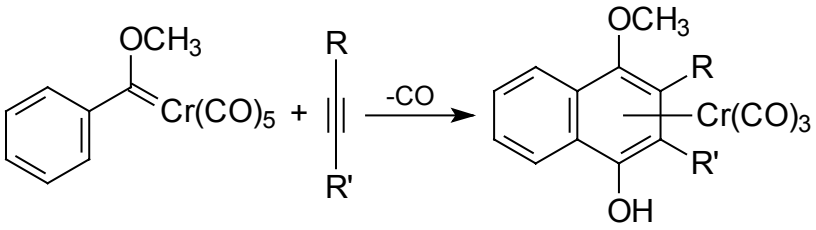
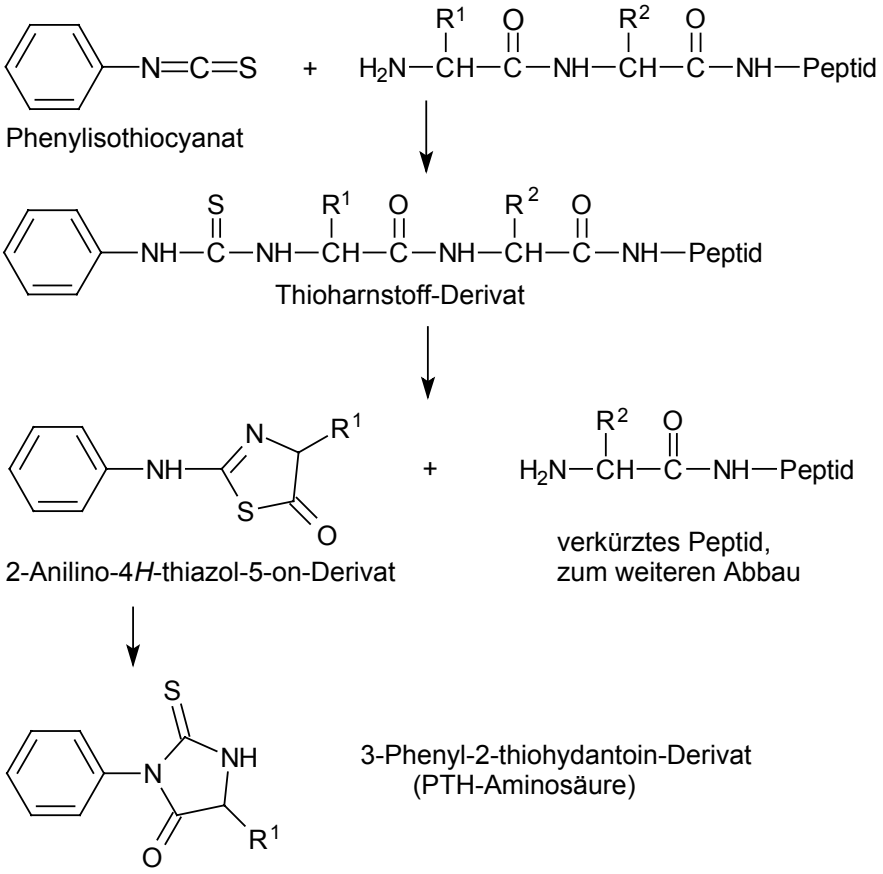
Curtius-Umlagerung ***(Abbau von Säureaziden zu Isocyanaten R-N=C=O; diese können dann weiter umgewandelt werden, z.B. in Amine)***	
1,3-Dipolare Cycloaddition ***(Cycloaddition eines 1,3-Dipols an eine elektronenarme Mehrfachbindung zu einem fünfgliedrigen Heterocyclus, z.B. Zwischenschritt bei Ozonolyse)***	
[2+2]Cycloaddition ***(Photochemische Dimerisierung von Alkenen)***	
Danishefsky-Dien ***(spezielles, funktionalisiertes elektronenreiches Dien für Diels-Alder-Reaktionen; die***	

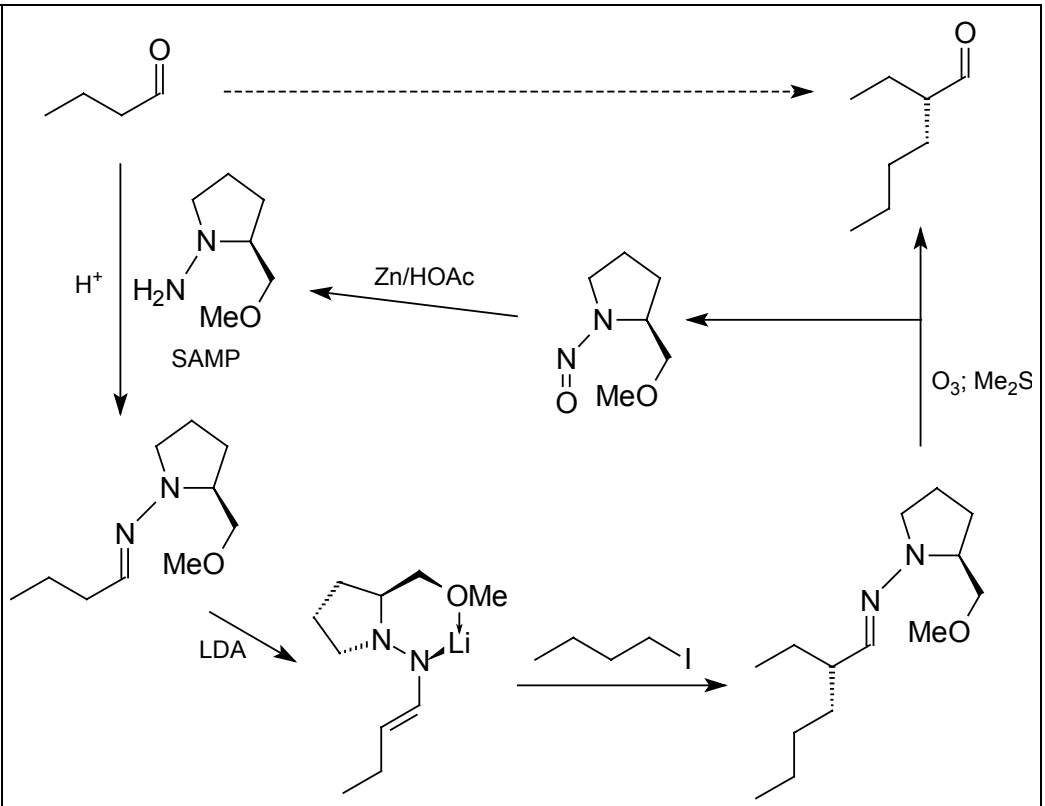
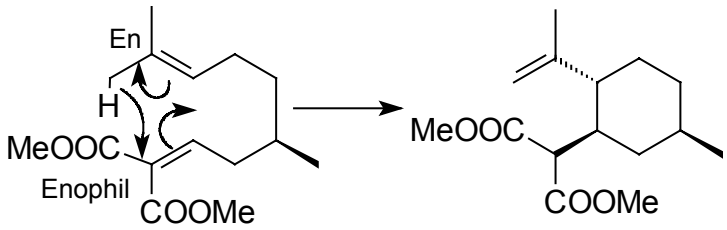
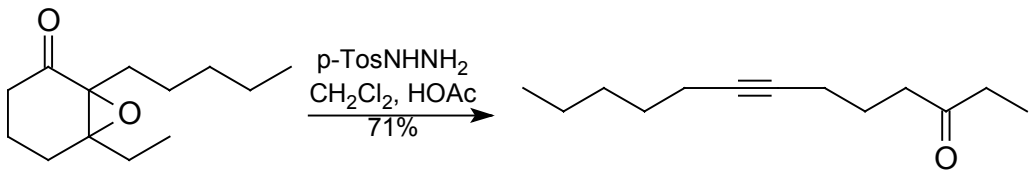
entstehenden Trimethylsilyl-Enolether können leicht zu Ketonen hydrolysiert werden)	
Darzens-(Glycidester)-Kondensation ***(α,β-Epoxycarbonsäureester aus Carbonylverb. und α-Halogenestern)***	
DDQ ***(4,5-Dichlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril, DDQ = Dichlorodicyanoquinone; Reag. zur oxidat. Abspaltung von p-Methoxybenzyl(PMB)-Schutzgruppen (Alternative: CAN Cer(VI)-ammoniumnitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, BnO wird mit DDQ od. CAN nicht gespalten))***	 (Findet in der org. Synth. zur Einführung von Doppelbindungen durch Dehydrierung, zur Oxidation von Hydroxy-Gruppen, zur Aromatisierung sowie bei Cyclisierungen Verwendung. Oxidationsmittel: wird zum Hydrochinon reduziert.)
Dehydratisierung von Alkoholen ***(a) Mesylatbildung und Eliminierung mit Base ($MsCl/NEt_3$)*** ***b) mittels Burgess-Reagenz (u. NEt_3)***	

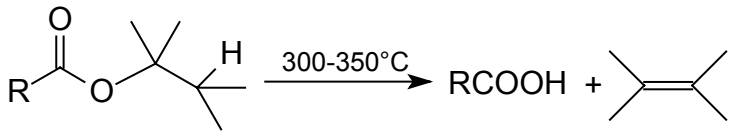
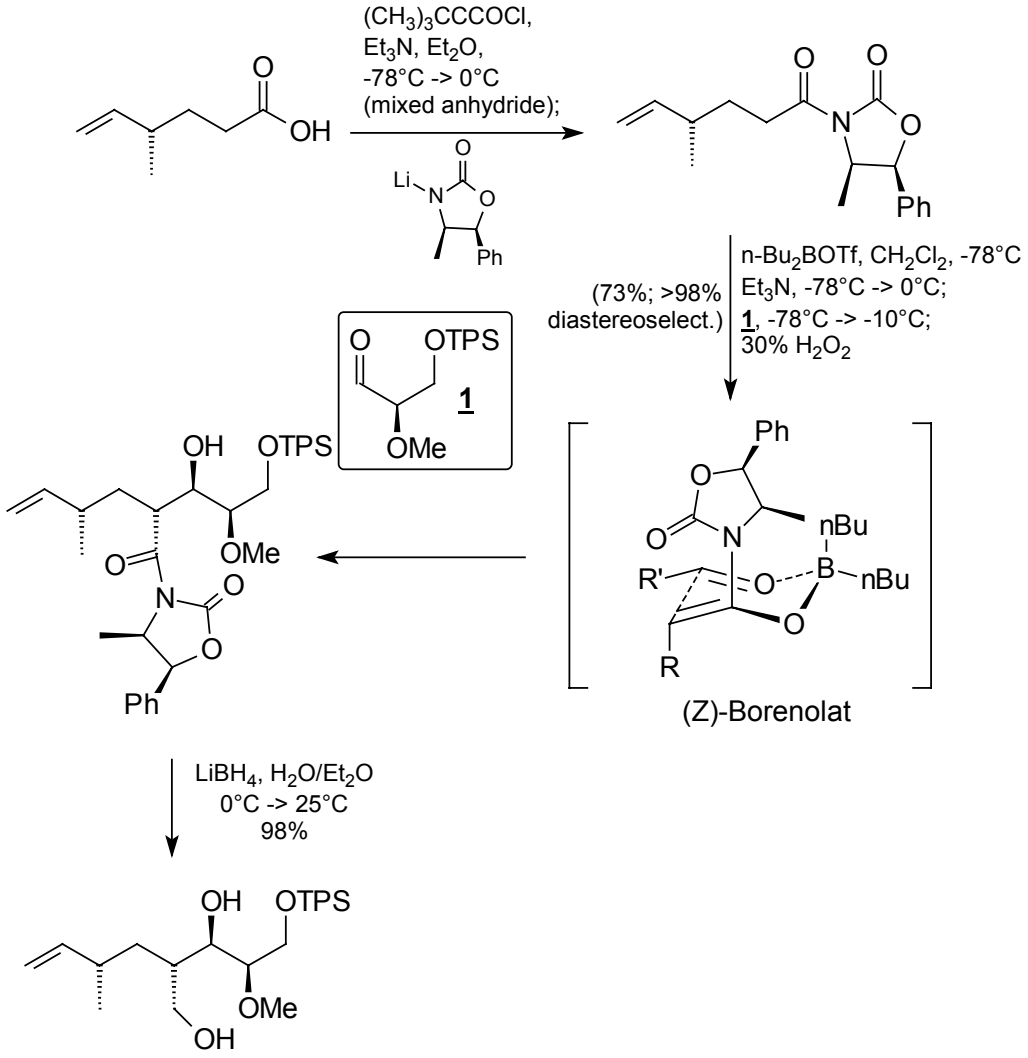
c) mittels Martins Persulfuran) ***(Aktivierung einer OH-Gruppe als Abgangsgruppe auch durch Protonierung oder Lewissäure (saure Bed.) mögl.;*** ***Hofmann- vs. Saytzew-Produkt)***	b)  c) 
Delépine-Reaktion ***(Primäre Amine durch Reaktion von Alkylhalogeniden mit Hexamethylentetramin (Urotropin))***	
Demjanov-Umlagerung ***(Umlagerung von Carbokationen, die durch N_2-Abspaltung aus Diazoniumionen (aus Aminen durch Diazotierung) gewonnen werden; verläuft unter Ringerweiterung oder -verengung)***	
Dess-Martin-Periodinan-Oxidation ***(milde Oxidation primärer und sekundärer Alkohole zu Aldehyden bzw. Ketonen; selektive Oxidation primärer neben sekundären Alkoholen möglich, Ox. α,β-unges. Alkohole möglich; basenfrei, aber schwach sauer)***	

	
Diazotierung ***(Diazoniumsalze aus primären aromatischen Aminen)***	
Dieckmann-Kondensation ***(intramolekulare Claisen-Kondensation)***	

Diels-Alder-Reaktion ***([4+2]Cycloaddition; endo-Präferenz; cis-Prinzip)***	
Di-π-Methan-Umlagerung ***(Zimmerman-Umlagerung)*** ***(Photochemische Umlagerung von 1,4-Dienen zu Vinylcyclopropanen)***	

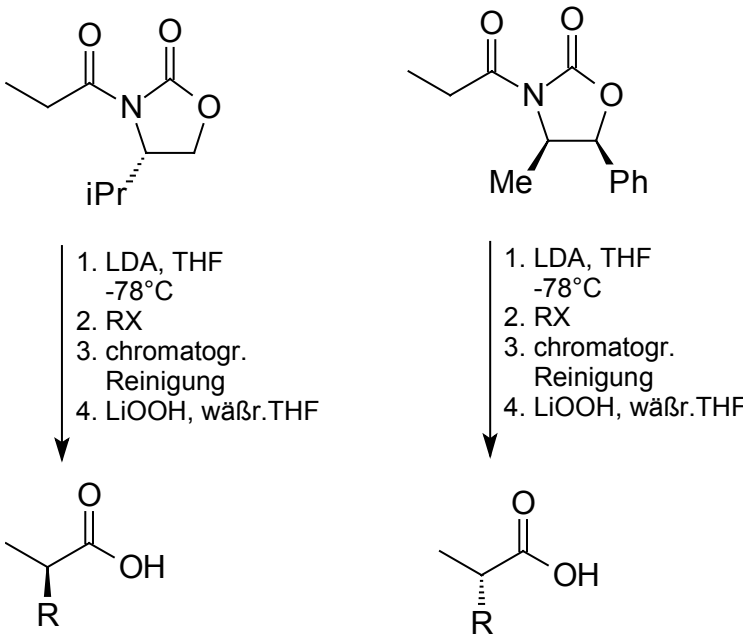
Dötz-Reaktion ***(Benzoanellierung über Chrom-Carben-Komplexe)***	
Edman-Abbau ***(Sequenzbestimmung von Oligopeptiden durch Abbau vom N-terminalen Ende aus mit PhN=C=S; CF_3COOH (kalt), NEt_3; CF_3COOH (heiß))***	

Enderssches RAMP/ SAMP-Verfahren ***(Verfahren zur Gewinnung enantiomerenreiner α-alkylierter Carbonylverb. über chirale Aza-Enolate; als chirale Reagenzien werden die von (R)-/(S)-Prolin abgeleiteten (R)-/(S)-Aminoprolinolmethylether (RAMP/SAMP) eingesetzt; bes. gut geeignet für Aldehyde, da deren Überführung in Enolate oft nicht quantitativ gelingt und so Aldolnebenreaktionen auftreten)***	
En-Reaktion ***(Addition einer elektronenarmen Doppelbindung (Enophil) an ein Olefin mit allylischem Wasserstoffatom (En))***	 (Reaktbed.: $FeCl_3/Al_2O_3$, CH_2Cl_2, -78°C->20°C)
Erlenmeyer-Regel ***(Aus Molekülen mit zwei OH-Gruppen an einem C-Atom wird in der Regel Wasser eliminiert und es bildet sich eine Carbonylgruppe)***	
Eschenmoser-Tanabe-Fragmentierung ***(Alkinone mit 1,5-Abstand zwischen Keton und Dreifachbindung aus α,β-Epoxyketonen und***	

Hydrazinderivaten; erst entstehen Hydrazone, die anschließend fragmentieren)	
Esterpyrolyse ***(Olefine durch Pyrolyse von Carbonsäureestern)***	
Evans-Aldol-Reaktion ***(Asymmetrische Aldolreaktion; die Stereoselektivität wird meist allein vom chiralen Oxazolidinon-Evans-auxiliar an der Enolatkomponente kontrolliert; man erhält nur syn-Aldole; Verwendung von Borenolaten; die Auxiliare werden aus enantomerenreinem Valinol, Phenylalaninol od. Norephedrin synthetisiert;*** ***über die <u>Heathcock-Variante</u>, bei der mit Lewis-Säuren (z.B. $AlEt_2Cl$) vorkomplexierte Aldehyde mit den Evansschen Borenolaten umsetzt werden, erhält man anti-Aldole;*** ***eine weitere asymm. Aldolreaktion, die chirale Hilfsgruppen am Enolat verwendet, ist die <u>Masamune-Aldolreaktion</u>)***	

Evans-Synthese α-chiraler Carbonsäuren

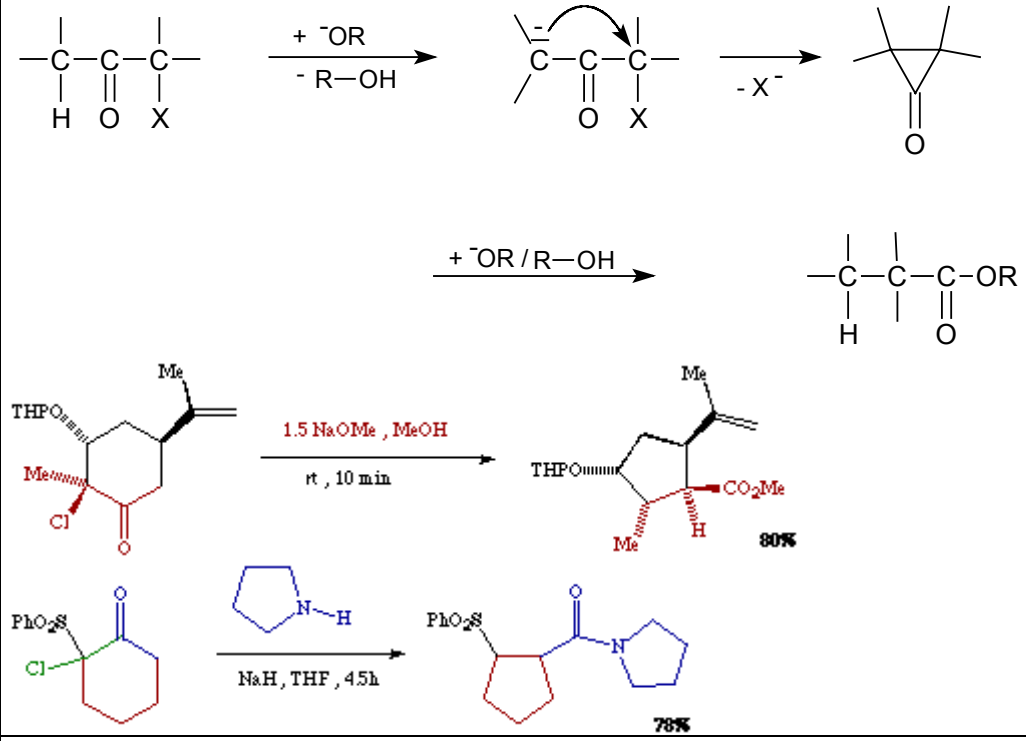
(Synthese enantiomerenreiner α-alkylierter Carbonsäuren mit Hilfe verschiedener chiraler Evans-Auxiliare und der stereoselektiven Bildung der Z-Enolate; ein ähnliches Verfahren ist das <u>Helmchen-Verfahren</u> mit einem Propionsäureester eines Campherderivats)



Favorskii-Umlagerung

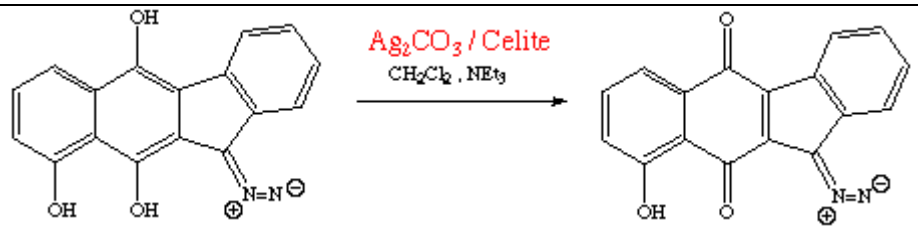
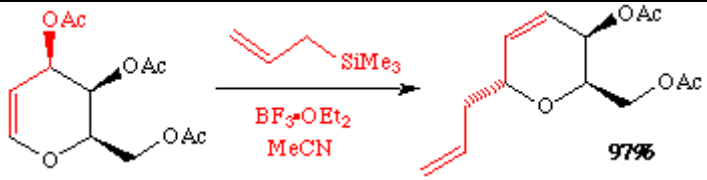
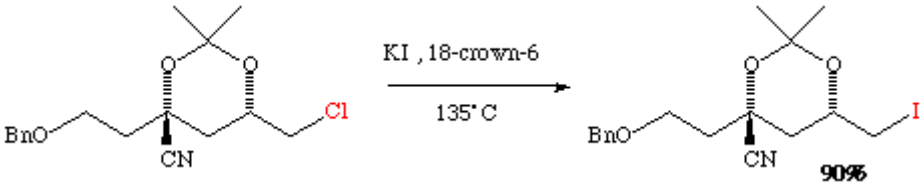
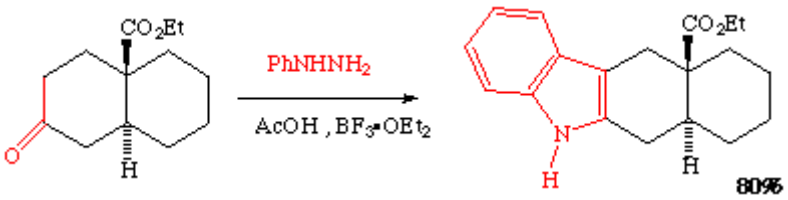
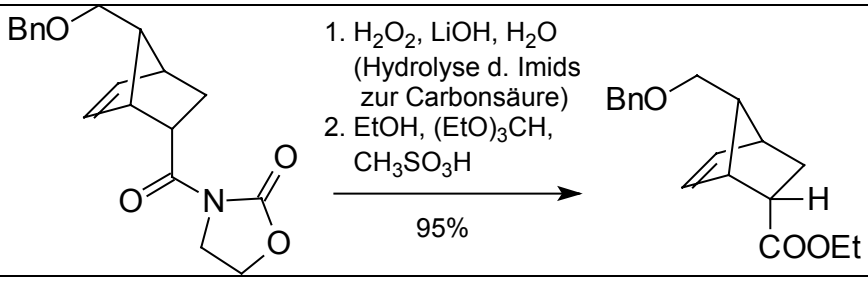
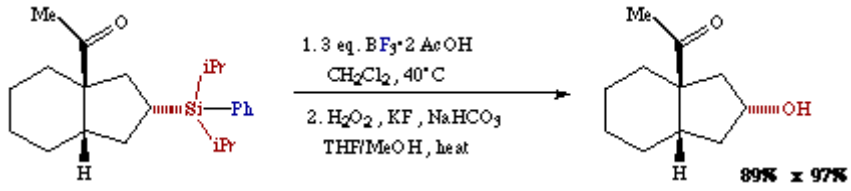
(Wallach Degradation)

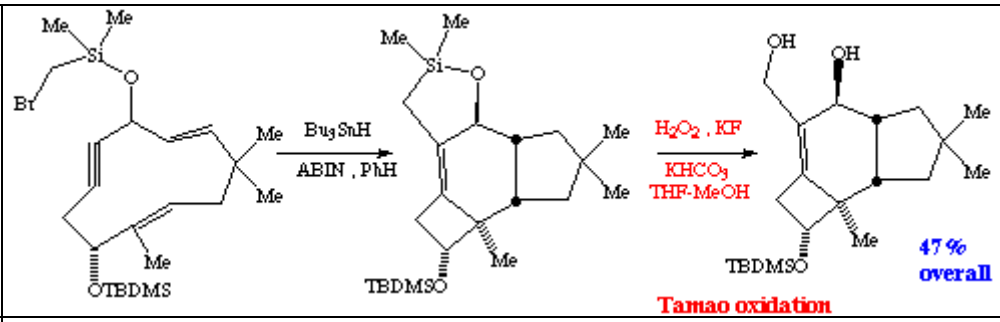
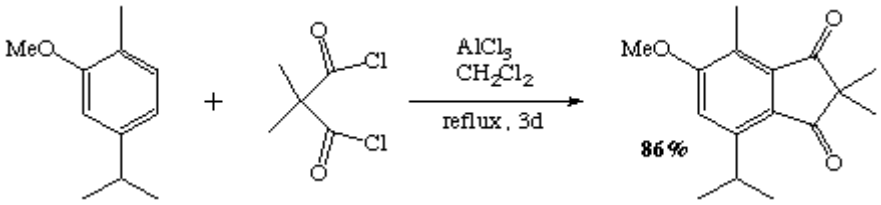
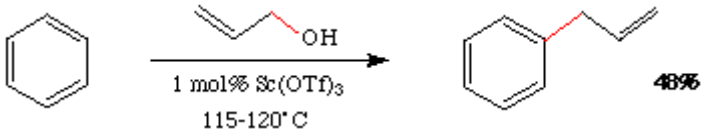
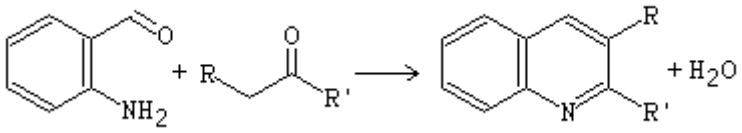
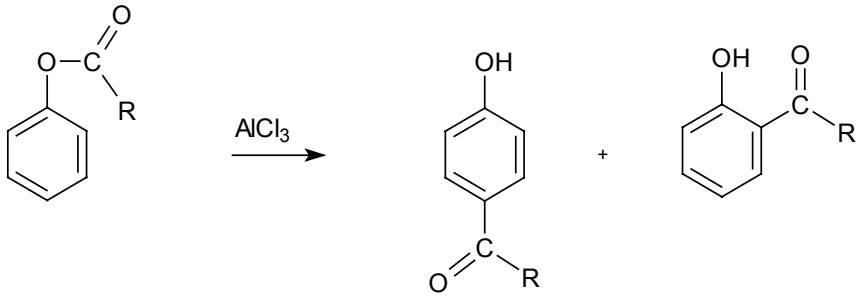
(Umlagerung von α-Halogenketonen mit Alkoholaten zu Carbonsäureestern; verwendet man Hydroxide od. Amine als Basen, erhält man Säuren bzw. Amide)

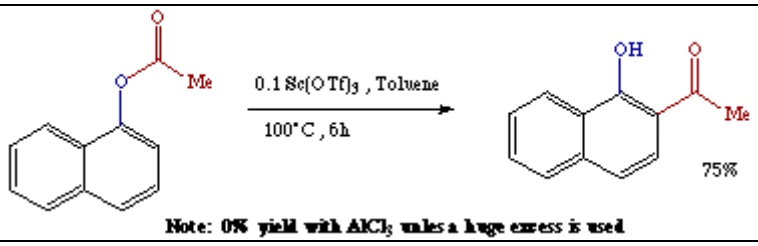
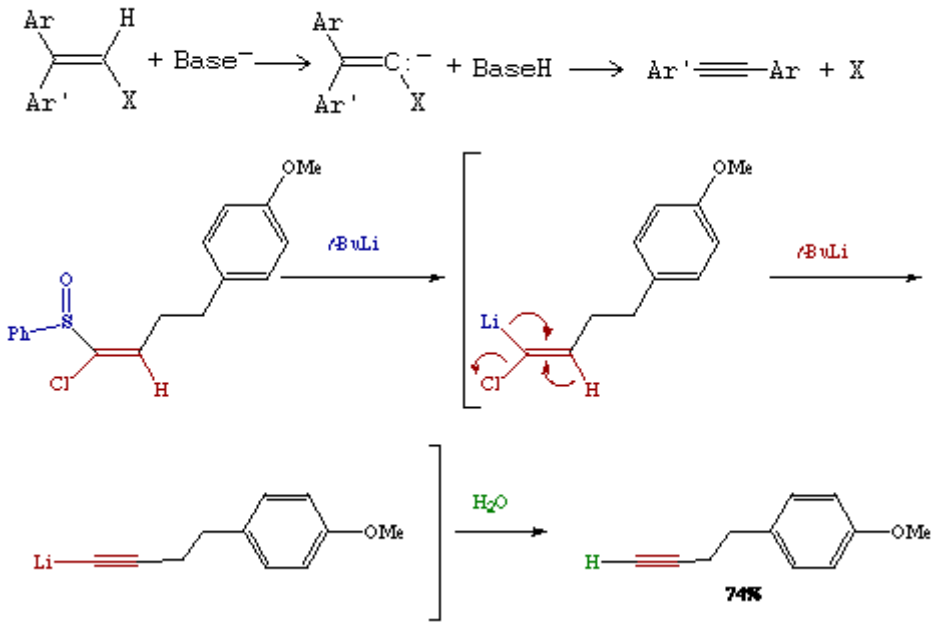
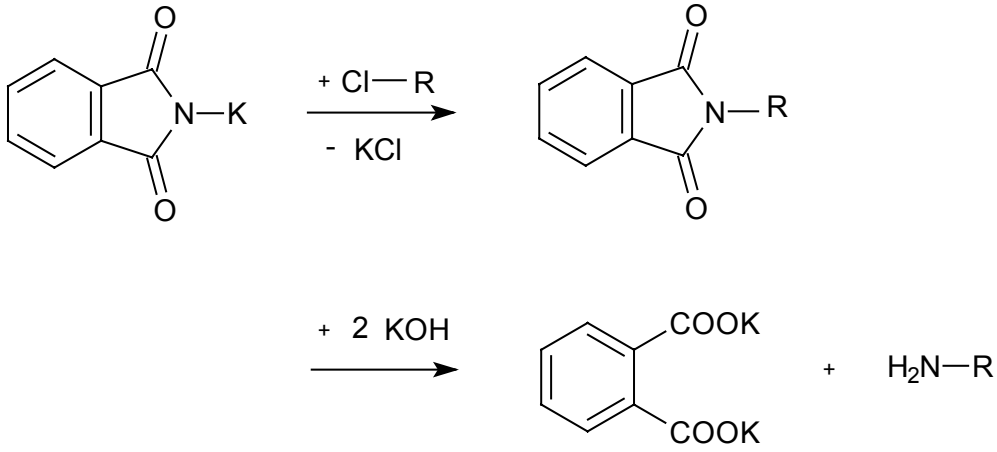
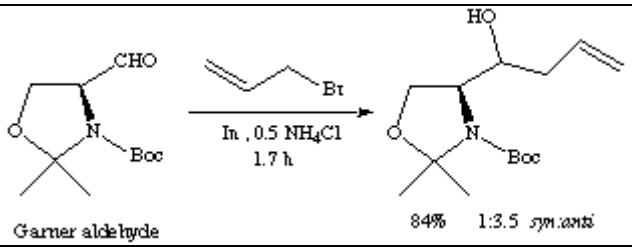


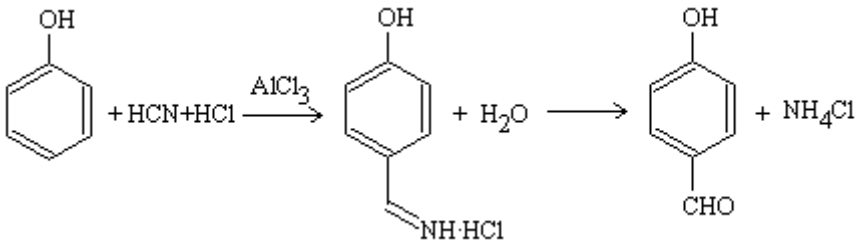
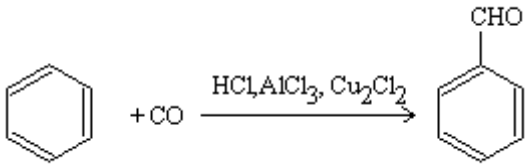
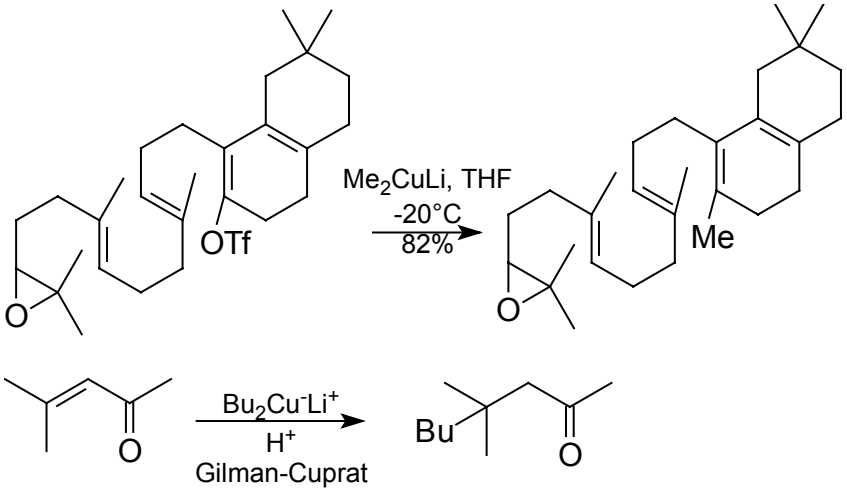
Felkin-Anh-Modell

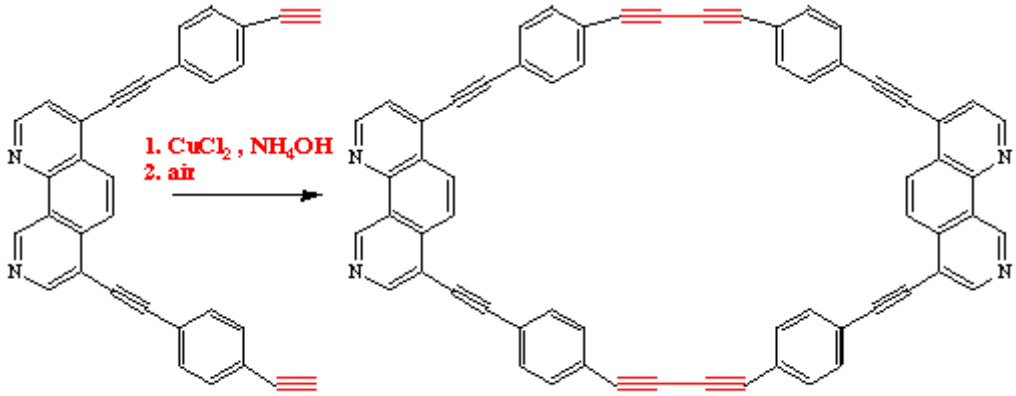
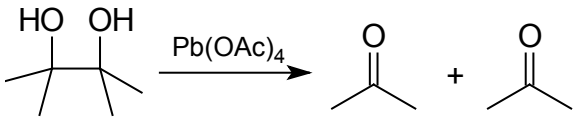
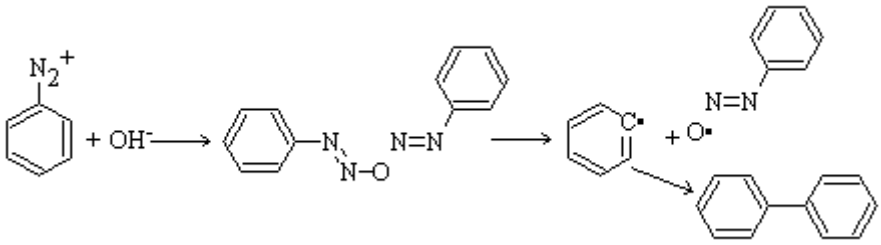
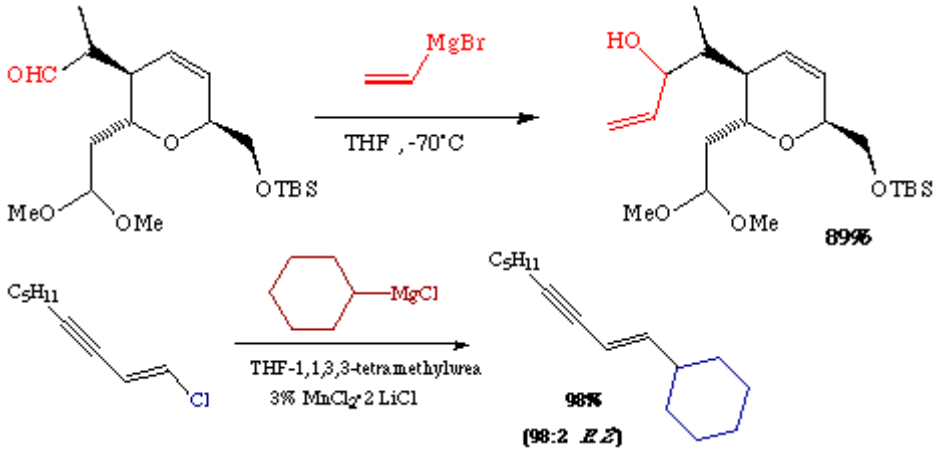
(Modell zur Vorhersage des stereochemischen Verlaufs des Angriffs eines Nucleophils auf einen α-chiralen Aldehyd)

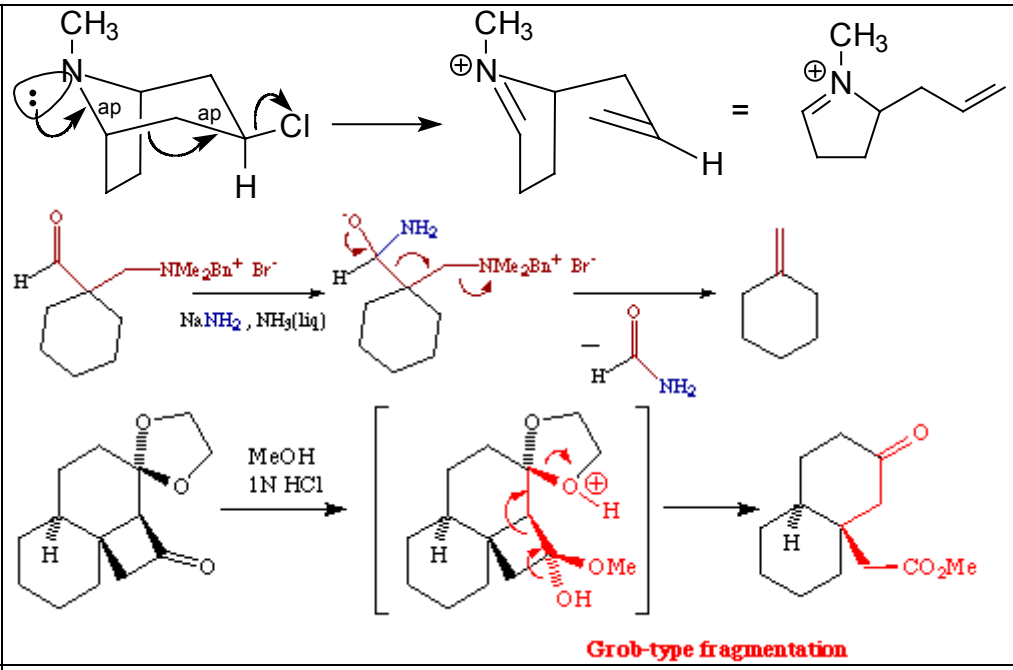
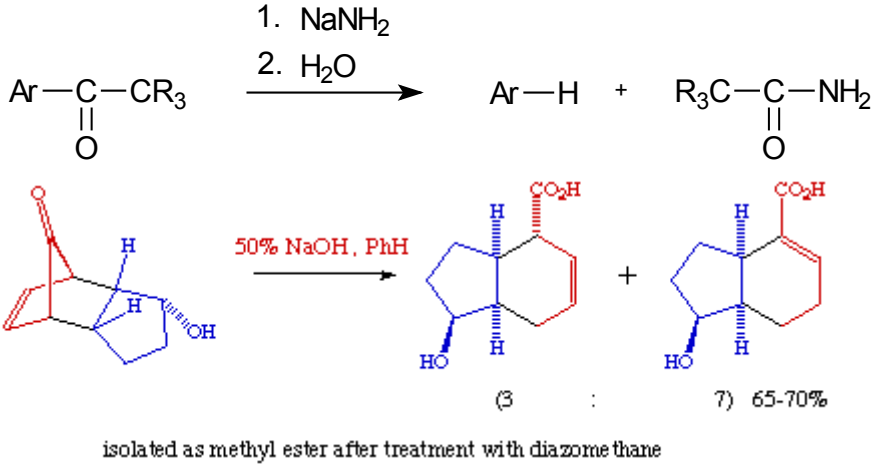
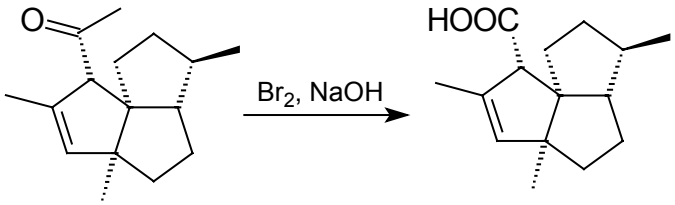
Fétizon-Reagenz ***(???)***	
carbon-Ferrier-Umlagerung ***(???)***	
Finkelstein-Reaktion ***(Umhalogenierung von Alkylhalogeniden; oft mit NaI in Aceton; eine Umwandlung R-OTf nach R-I auch mögl.)***	
Fischer-Indol-Reaktion ***(Indole aus Arylhydrazonen durch Erhitzen in Gegenwart eines Katalysators (MHal, bes. $ZnCl_2$, Lewissäuren))***	
Fischer-Veresterung ***(saure Veresterung; reversibel)***	
Fleming-Tamao-Oxidation ***(???)***	

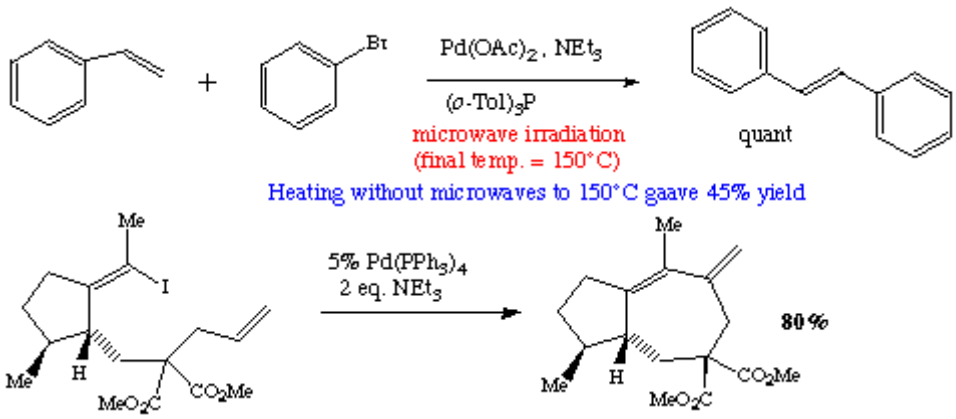
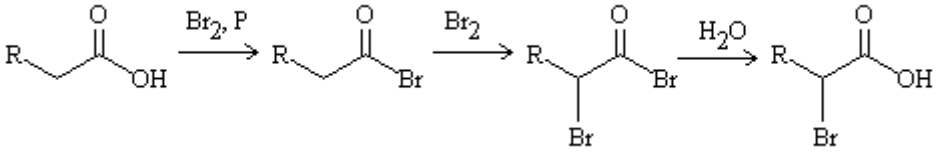
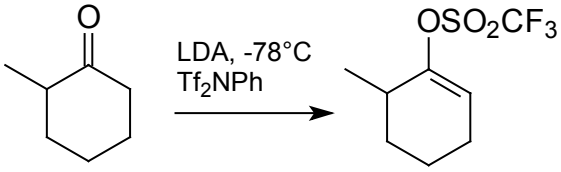
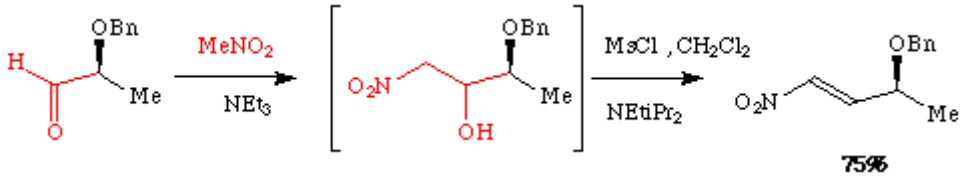
	
Friedel-Crafts-Acylierung ***(Acylierung von Aromaten mit aktivierten Carbonsäurederivaten (Chloride, Anhydride) unter Lewissäure-Katalyse)***	 MeO + O Cl Cl O AlCl3 CH2Cl2 reflux , 3d MeO O O 86 %
Friedel-Crafts-Alkylierung ***(Alkylierung von Aromaten mit Alkylhalogeniden (-triflaten etc.) unter Lewissäure-Katalyse; Problem: Produkte reaktiver als Edukte)***	 OH 1 mol% Sc(OTf)3 115-120° C 48%
	(Edukt üblicherweise nicht Alkohol, sondern Halogenid oder Triflat.)
Friedländer-Chinolinsynthese ***(Kondensation von o-Aminobenzaldehyden mit Carbonylverbindungen)***	 O NH2 + R O R' R N R' + H2O
Fries-Umlagerung ***(Umlagerung von Phenylestern zu Acylphenolen, meist mit kat. $AlCl_3$)***	 O O C R AlCl3 OH C O R + OH O C R

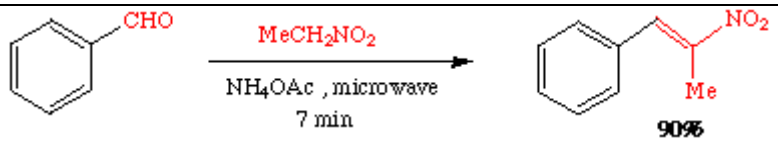
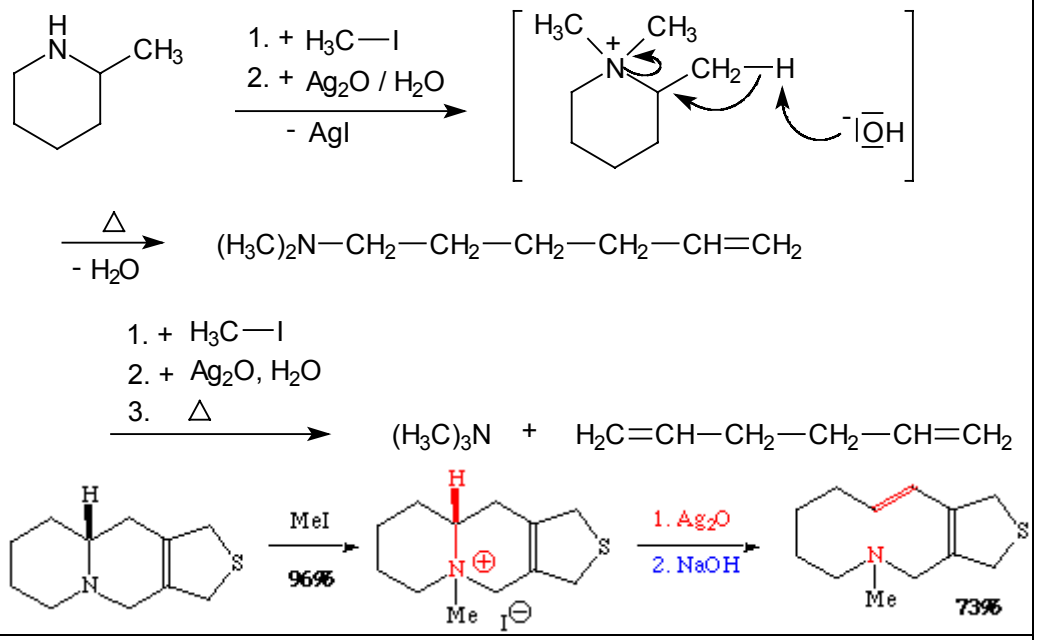
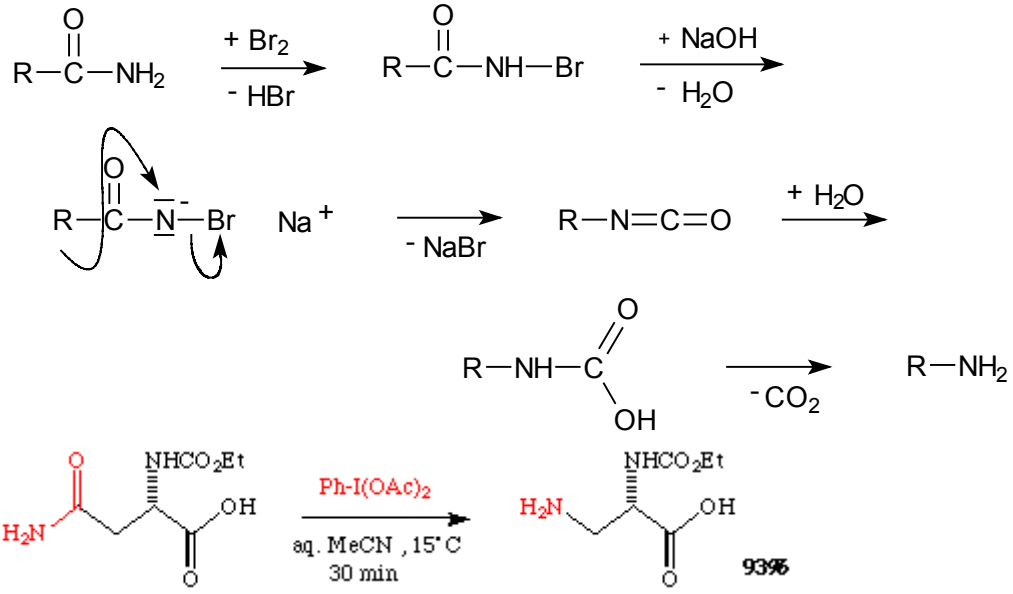
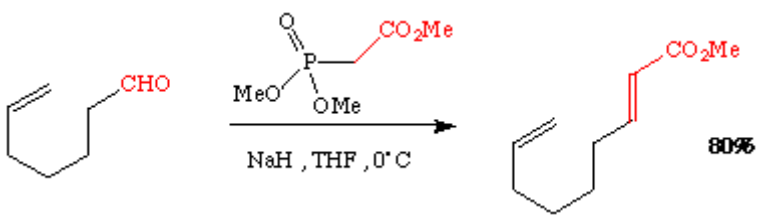
	
Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlage-rung ***(Umlagerung von Olefinen zu Alkinen) (???)***	
Gabriel-Synthese ***(Primäre Amine durch Spaltung von Phtal-imiden)***	
Garner-Aldehyd ***(???)***	

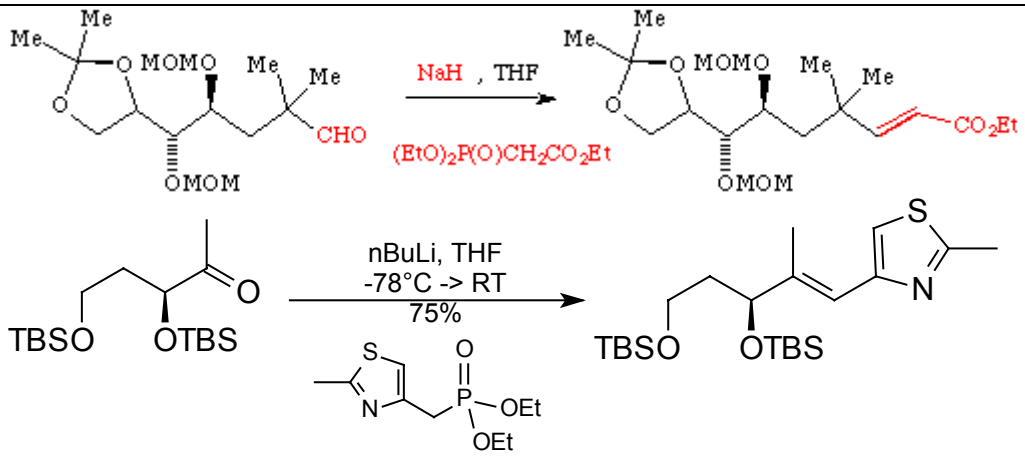
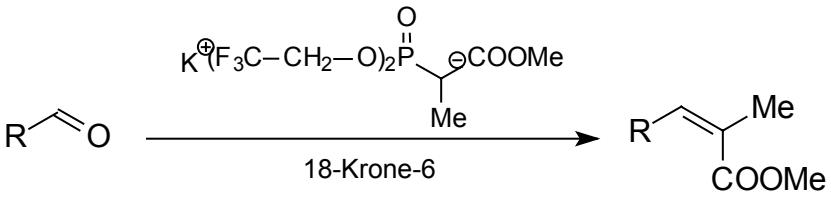
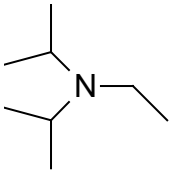
Gattermann-Synthese ***(Formylierung von Aromaten; Alternative: Vilsmeier-Haack)***	
Gattermann-Koch-Synthese ***(Formylierung von Aromaten)***	
Gilman-Cuprate ***(z.B. Me_2CuLi; Cuprate dienen als Quellen von C-Nucleophilen, sie sind in der Lage Abgangsgruppen (OTf etc.) an sp^2-C-Atomen zu substituieren (-20°C), Epoxide werden erst bei RT geöffnet; Reaktion erfolgt mit Säurechlorid, aber nicht mehr mit Keton;*** ***selektive 1,4-Addition an α,β-unges. Ketone, wie auch Normant- und Knochel-Cuprate;*** ***Knochel-Cuprate reagieren mit Aldehyden und dulden viele funkt. Gruppen (Ester, Keton, Cyano, Chlor, Amine, Amide, Dreifachbind.) = Vorteil von Zn-Reagenzien gegenüber Li- und Grignard-Reagenzien, ähnliche Reaktivität wie Ti-Organyle)***	 Normant-Cuprat: $(H_2C{=}CH)_2Cu^{-+}MgBr$ Knochel-Cuprat: $NCCH_2CH_2Cu(CN)^{-+}ZnH$

Glaser-Reaktion ***(Eglinton-Kupplung)*** ***(Kupplung von terminalen Alkinen;*** ***Glaser: Cu(I)-Salz als Kat., NH_4OH-Lsg., Luft als Ox.mittel zu Cu(II)*** ***Eglinton: stöch. Cu(II)-Salz, Pyridin als Base)***	 **could not purify due to insolubililty**
Glycolspaltung ***(Oxidative Spaltung vicinaler Diole; Blei(IV)-acetat wird in org. LM eingesetzt, in wäßr. Lsg. kann man Periodsäure HIO_4 verwenden (Malprade))***	
Gomberg-Bachmann-Reaktion ***(Synthese unsymmetrischer Biphenyle; das entstehende Phenylradikal kann auch mit anderen vorhandenen subst. Aromaten weiterreagieren)***	
Grignard-Reaktion ***(Addition von magnesiumorganischen Verbindungen an polare Mehrfachbindungen)***	

Grob-Fragmentierung ***(Doppelte ap-Eliminierung)***	
Haller-Bauer-Reaktion ***(Nicht enolisierbare Ketone der Form Ar-CO-CR3 werden durch Natriumamid in einen aromat. Kohlenwasserstoff u. ein Amid einer sterisch aufwendig substituierten Carbonsäure gespalten)*** ***(2. Bsp. etwas abgewandelte Version)***	
Haloform-Reaktion ***(Oxidative Spaltung von Methylketonen (und Acetaldehyd) zu Carbonsäuren mit Halogenen X_2 (X = Cl, Br, I) und Base)***	
Hammond-Postulat ***(Aussage über die Gestalt des Übergangszustands chemischer Reaktionen)***	Bei einer **endergonischen Reaktion** ähnelt der ÜZ energetisch und strukturell den Produkten; endergonische Reaktionen verlaufen also über **späte ÜZ**. Umgekehrt ähnelt bei einer **exergonischen Reaktion** der ÜZ energetisch und strukturell den Edukten; exergonische Reaktionen verlaufen also über **frühe ÜZ**. Die unterschiedlichen Energien möglicher Produkte einer Reaktion beeinflussen die ÜZ endothermer (endergonischer) Reaktionen also sehr stark (produktähnliche ÜZ), während bei exothermen (exergonischen) Reaktionen

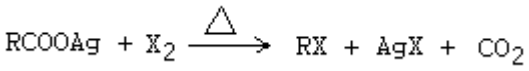
	die frühen ÜZ alle sehr eduktähnlich und somit untereinander alle sehr ähnlich sind. Als Folge davon unterscheiden sich weniger reaktive, endotherme Reaktionen stärker in den zu den versch. mögl. Produkten gehörenden ÜZ voneinander als exotherme Reaktionen und verlaufen daher selektiver (**Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip**).
Heck-Reaktion ***(Pd-katalysierte Arylierung/Alkenylierung von Olefinen; als Alkenylierungs-/Arylierungs-Reagentien kommen Aryl-, Hetaryl-, Alkenyl-, Benzylhalogenide od. –trifluormethansulfonate in Frage; trans-selektiv, isomerisierungsfrei)***	
Hell-Volhard-Zelinskii-Reaktion ***(α-Halogenierung von Carbonsäuren; statt P können auch die Phosphortrihalogenide verwendet werden)***	
Hendrickson-McMurry-Reagenz ***(N-Phenylbisimid der Trifluormethansulfonsäure Tf_2NPh; in Verbindung mit einer Base (LDA, KHMDS etc.) dient es zur Generierung von Enoltriflaten, möglichen Substraten für Pd-vermittelte C,C-Kupplungen)***	 (Bildung des „kinetischen Enolats“)
Henry-Reaktion ***(Nitroaldol-Reaktion; RCH_2NO_2 als methylenaktive Komponente; es existiert enantiose-***	 OBn H Me O MeNO2 NEt3 O2N OH MsCl, CH2Cl2 NEtiPr2 75%

lekt. katalysierte Variante mit Heterodimetallkatalysatoren)	
Hofmann-Eliminierung ***(Umwandlung von Aminen in Olefine durch Eliminierung; therm. Spaltung eines quartären Ammoniumhydroxids in ein Olefin u. ein tertiäres Amin; Hofmann vs. Saytsev)***	
Hofmann-Umlagerung ***(Abbau von Carbonsäureamiden zu primären Aminen, die 1 C-Atom weniger enthalten; Oxid. des Amids mit Br_2 od. Cl_2 in alkal. Lsg. führt zur Bldg. eines Isocyanates; aus diesem entsteht dann durch Wasser-Addition u. anschließende Decarboxylierung der gebildeten Carbaminsäure das Amin)***	
Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung ***(C=C-bildende Kondensation zwischen dem Li-Na- oder K-Salz eines β-Keto- oder β-(Alkoxycarbonyl)phosphon-***	

säuredialkylesters und einem Aldehyd (Keton) bzw. allg. zw. Aldehyd und anderen metallierten Phosphonsäuredialkylestern (mit Subst. m. –M-Effekt am Carbanionzentrum: Alkenyl, CN etc.); es entstehen α,β-unges. Ketone bzw. Ester; trans-Selektivität)	
Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung ***(Still-Gennari-Variante)*** ***(Verwendung von $(F_3C\text{-}CH_2\text{-}O)_2P(O)R$ und K-haltigen Basen (KHMDS etc.) und 18-Krone-6; cis-Selektivität)***	
Hückel-Regel ***(In cyclisch konjugierten planaren Verbindungen mit (4n+2) π-Elektronen kann nach Hückel aromatisches Verhalten erwartet werden.)***	
Hünig-Base ***(Ethyl-di-isopropylamin DIEA; starke, wenig nucleophile Base, die in Eliminierungs-Reaktionen eingesetzt wird; andere N-Basen m. ähnlichen Eigensch.: DBN, DBU u. 2,6-Di-tert.-butylpyridin)***	

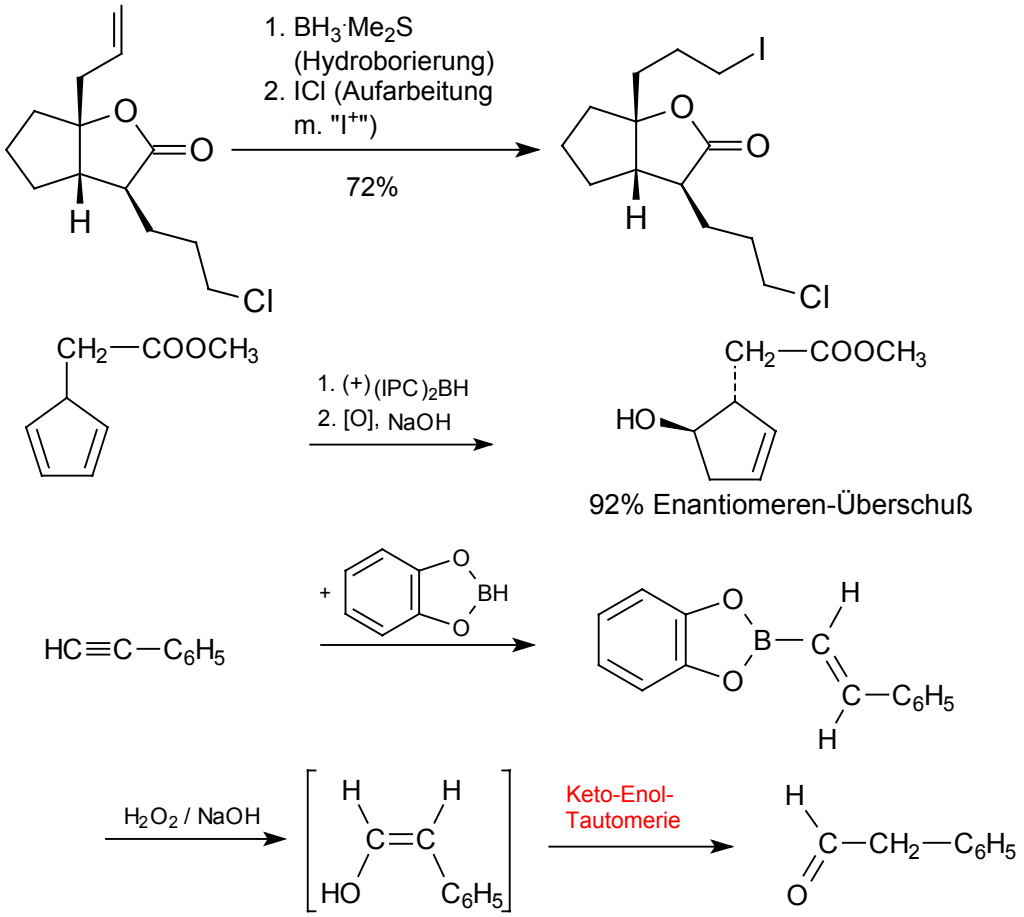
Hunsdiecker-Reaktion

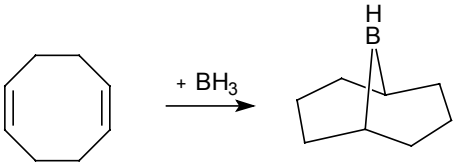
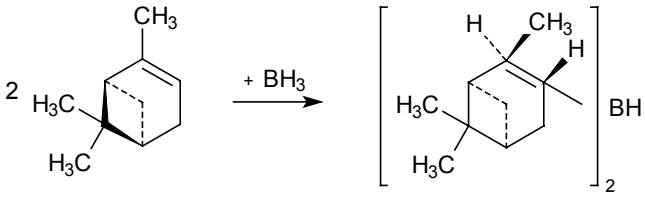
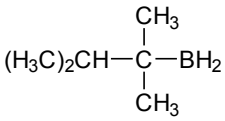
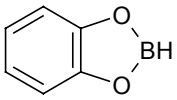
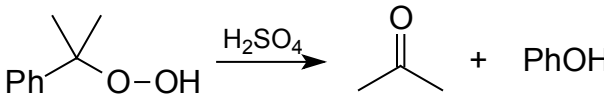
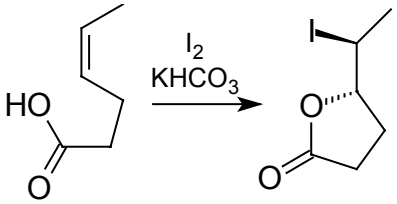
(Decarboxylierung von Carbonsäure(silber)-salzen; X meist Br)

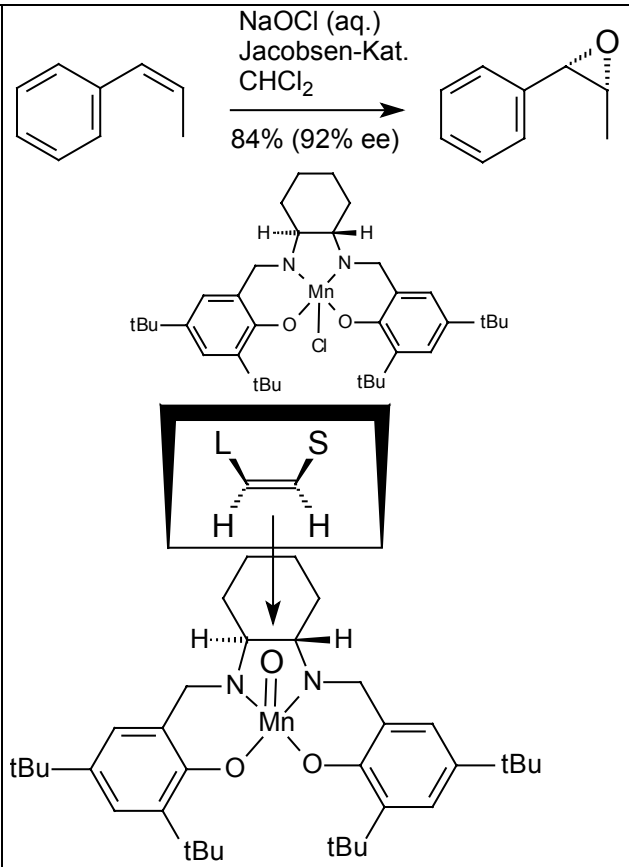
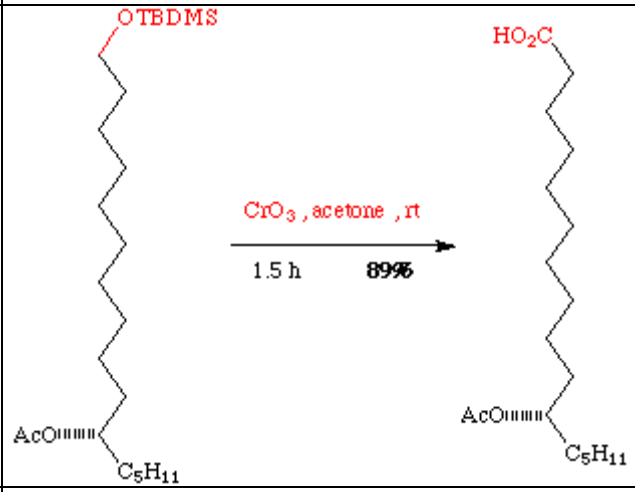
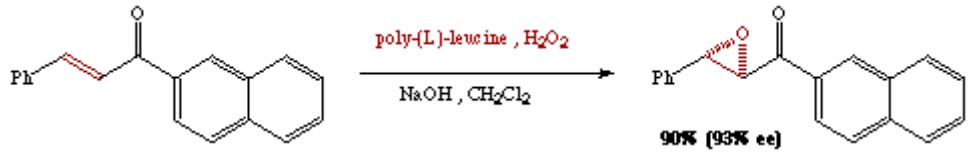
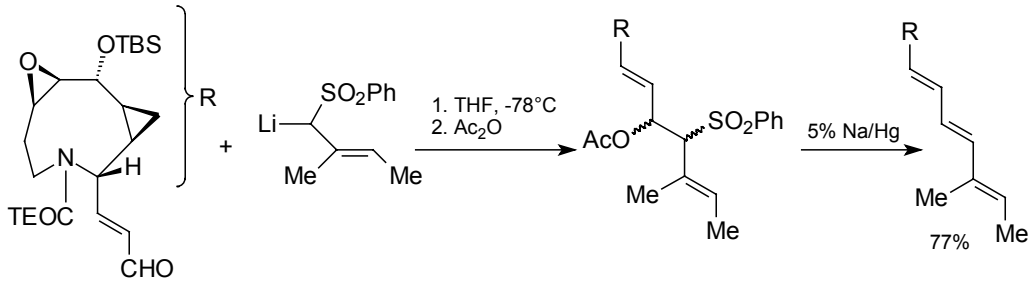


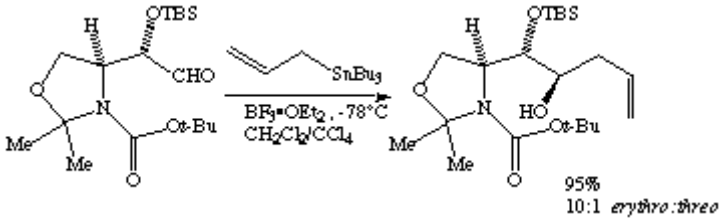
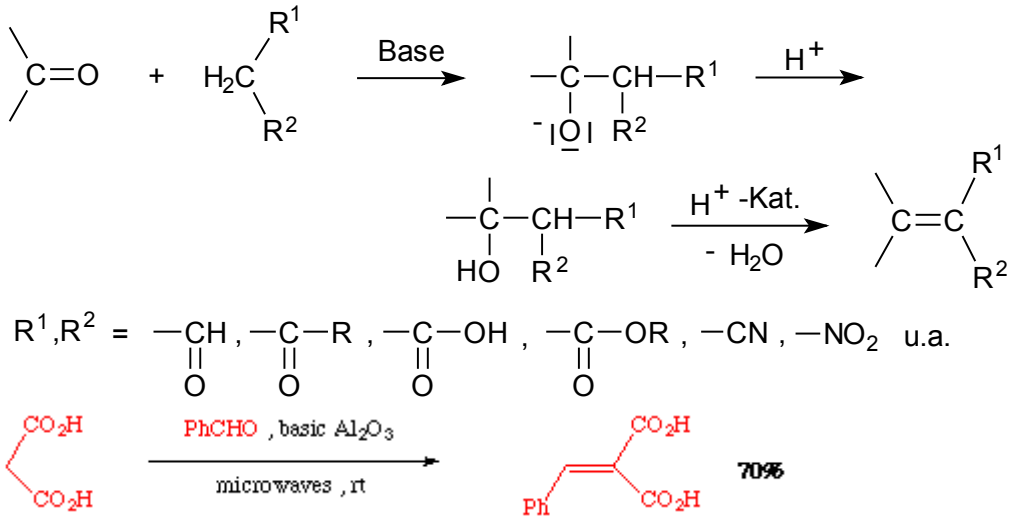
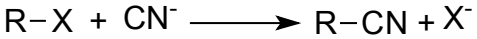
Hydroborierung

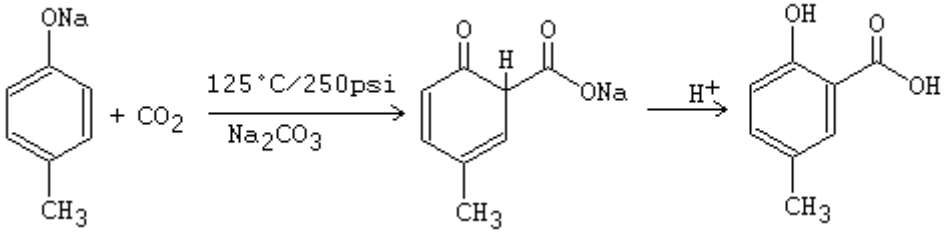
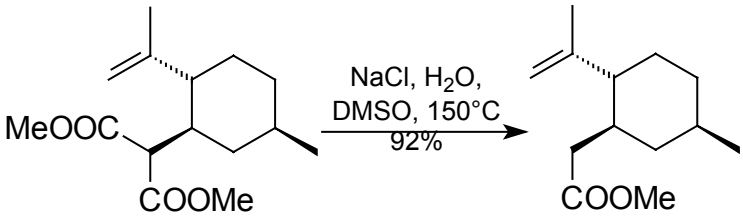
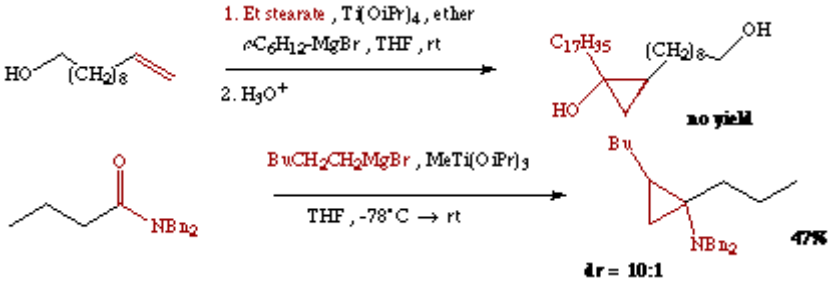
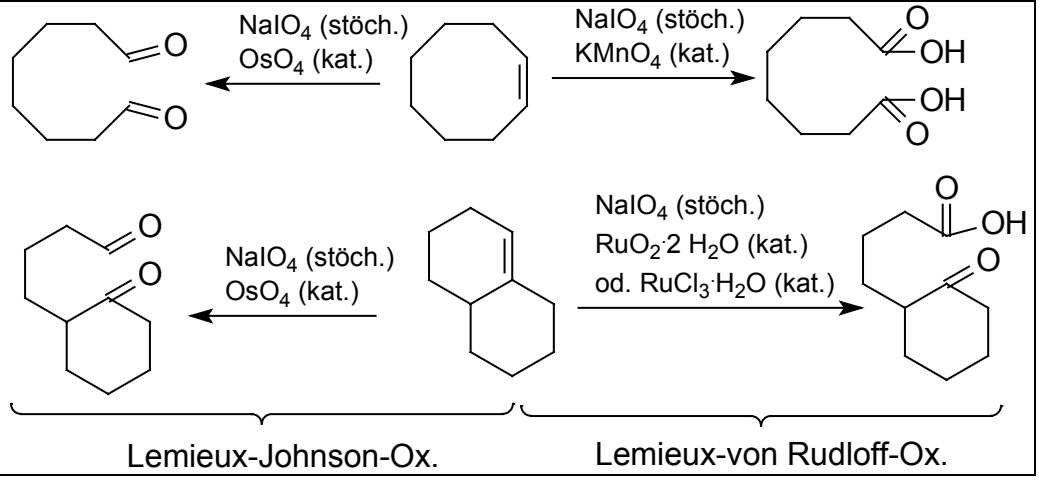
(Addition von Boranen an Olefine; syn-stereospezifisch, regioselektiv: B an weniger gehindertes Zentrum (anti-Markownikow); höhere Regioselektivität mit 9-BBN; mit chiralen Borreagenzien (z.B. Ipc_2BH) sind asymmetrische Hydroborierungen möglich; siehe auch CBS-Reduktion)

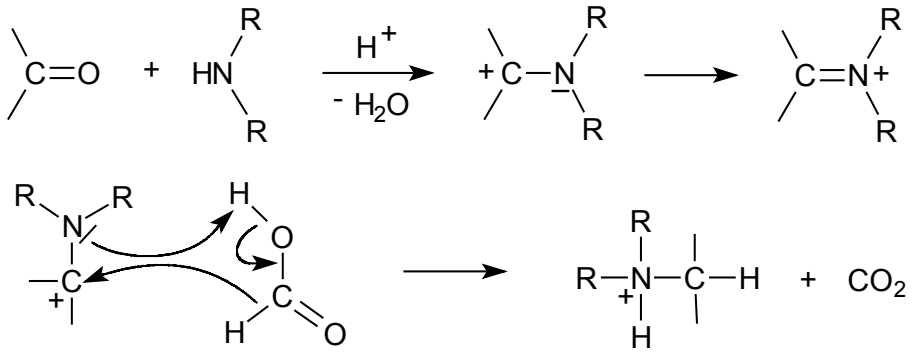
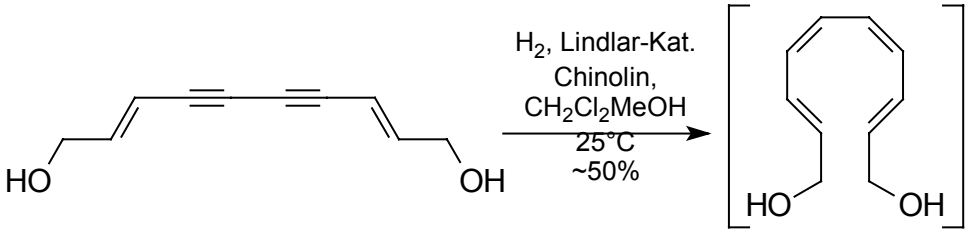
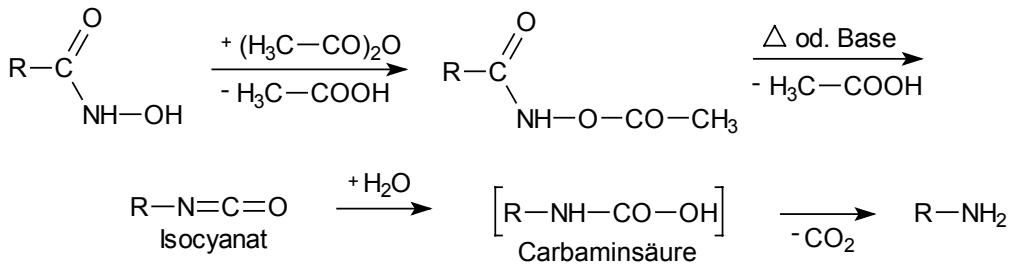
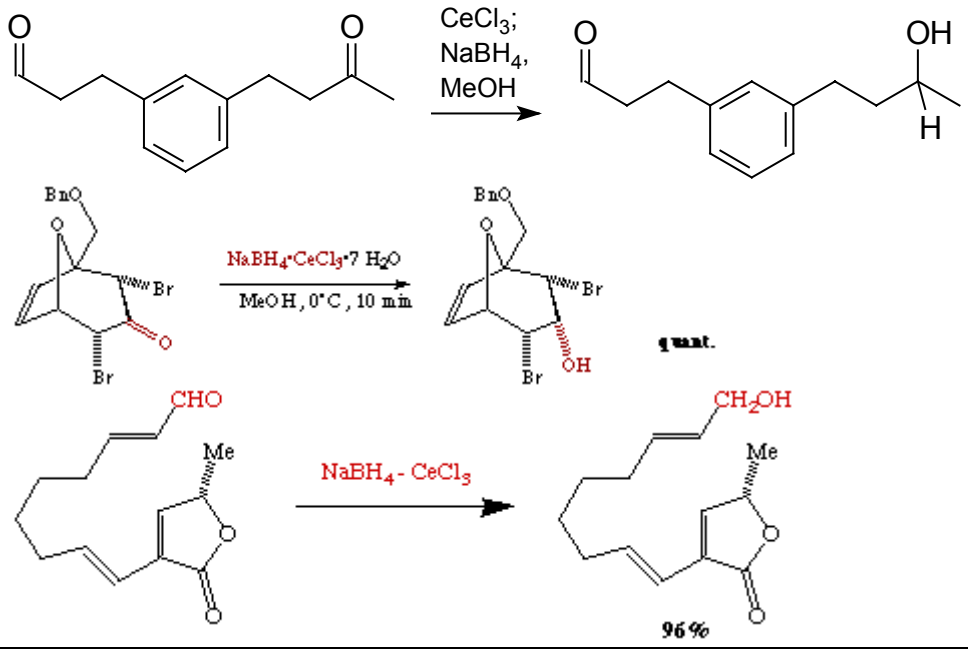


	 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)  α– Pinen (+)-Di-3-pinanylboran *(Diisopinocamphylboran)* [$(IPC)_2BH$] (geeignet für *stereoselektive* H) $H_3B \cdot S(CH_3)_2$ Boran-dimethylsulfid-Komplex  Thexylboran (1,1,2-Trimethylpropylboran  Catecholboran (1,3,2-Benzodioxaborol)
Hydroperoxid-Umlagerung ***(Tertiäre Hydroperoxide lagern sich im Sauren um; Cumolhydroperoxidumlagerung (Bsp.) dient zur techn. Synthese von Phenol und Aceton)***	
Iodlactonisierung ***(Lactonisierung mit Iod und einer Base in einer Verb. mit COOH und C=C-Bindung über Iodonium-Stufe (Stereokontrolle durch stereospez. Öffnung des Iodonium-Ions); Dehalogenierung z.B. mit Bu_3SnH od. $(Me_3Si)_3SiH$ und AIBN; analog: Bromlact. bzw. –veretherung)***	 (Es entsteht natürlich ein Racemat als Produkt.)

Jacobsen-Epoxidierung ***(Asymmetrische Epoxidierung mit NaOCl (aq.) und dem Jacobsen-Kat.; Selektivität über einfaches Schema vorhersagbar (s. Bild))***	
Jones-Oxidation ***(Jones-Reagenz: CrO_3, verd. H_2SO_4, Aceton; sekundäre Alkohole werden zu Ketonen und primäre Alkohole (meist) zu Carbonsäuren oxidiert)***	
Julia-Epoxidierung ***(???)***	
Julia-(Lythgoe-) Olefinierung ***(C=C-Bildung durch Addition α-lithiierter primärer Alkylphenylsulfone an Aldehyde und anschließende Umsetzung der Lithiumalkoholate mit***	

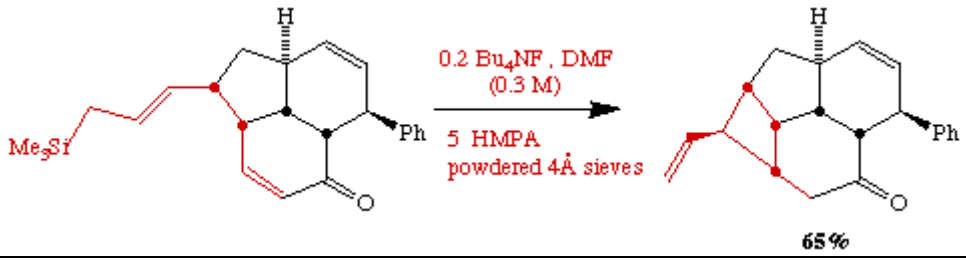
Acetanhydrid zu (β-Acetoxyalkyl)phenyl-sulfonen und Reduktion mit Na/Hg; trans-Produkt überwiegt bei weitem)	
Keck-Allylierung ***(Allylierung von Aldehyden mit Allyl-Tributylzinn und BF_3-Etherat (bzw. Lewissäure), Stereokontrolle bei chiralem Aldehyd durch 1,2-asymm. Induktion (Felkin-Anh) und 1,3-asymm. Induktion (Evans-Modell))***	
Knoevenagel-Kondensation ***(Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit aktiven Methylenverbindungen oder Nitromethan (hier anschl. $E1_{cb}$-Elim.); Kondensation m. Nitroalkanen wird oft als Henry-R., die mit Phosphonsäuredialkylestern als Horner-W.-E.-R. u. die mit Lithiumtrimethylsilylalkanen als Peterson-Olefinierung bezeichnet)***	 (Reakt. in schwach basischem (z.B. Piperidin) od. neutralem (z.B. Piperidiniumacetat) Milieu)
Kolbe-Nitril-Synthese ***(Nitrile aus Alkylhalogeniden; erwärmen einer wäßr. alkohol. Lsg. eines Alkalicyanids (z.B. NaCN) mit einem Alkylhalogenid; unter S_N1-Bedingungen***	

können, z.B. mit tert.-Alkylhalogeniden, auch Isonitrile entstehen)	
Kolbe-Schmitt-Reaktion ***(Carboxylierung von Phenolaten – Salicylsäure-Synthese)***	
Krapcho-Decarboxylierung ***(Decarboxylierung geminaler Carbonsäureestergruppen mit LiCl (NaCl) in H_2O und DMSO in der Hitze)***	
Kulinkovich-Reaktion ***(Cyclopropanierung in Gegenwart einer Ti-organischen Spezies u. nach Grignard-Reakt.) (???)***	
Lemieux-Johnson- u. Lemieux-von Rudloff-Oxidation ***(Oxidative Spaltung von Olefinen; Alternative zur Ozonolyse)***	

Leuckart-Wallach-Reaktion ***(Reduktive Aminierung einer Carbonylverbindung mit einem sek. Amin und Ameisensäure)***	
Lindlar-Katalysator ***(mit $CaCO_3$/PbO/Chinolin od. mit $BaSO_4$ vergifteter Pd-Kat. für Hydrierungen; cis-Hydrierung von Alkinen zu Alkenen möglich)***	
Lossen-Umlagerung ***(Umlagerung von Hydroxamsäuren in Isocyanate; letztere lassen sich zu prim. Aminen hydrolysieren)***	
Luche-Reduktion ***(Luche-Reagenz: Natriumborhydrid, Certrichlorid; chemoselektive Reduktion einer Ketofunktion neben einer Aldehydfunktion möglich, da nur elektronenreicheres Keton selektiv komplexiert und so aktiviert wird; Red. eines Aldehyds neben einem Keton ist mit $NaBH_4$ bei –78°C mögl.)***	

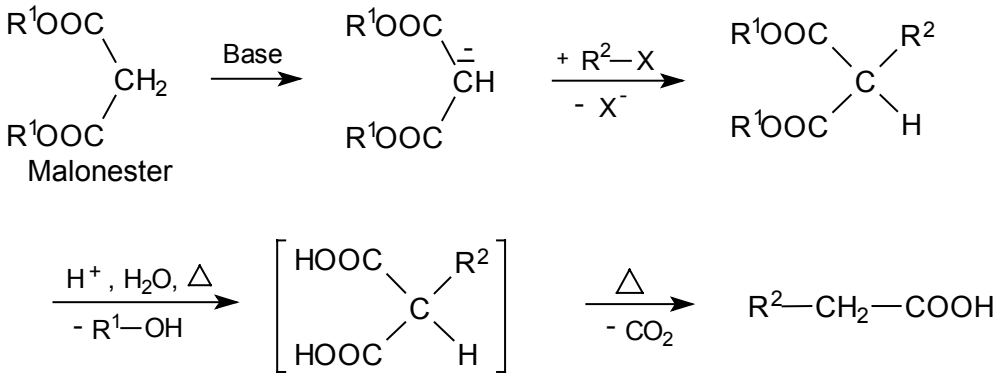
Majetich-Cyclobutan-Anellierung

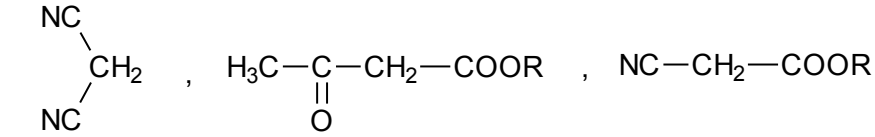
(???)



Malonester-Synthese

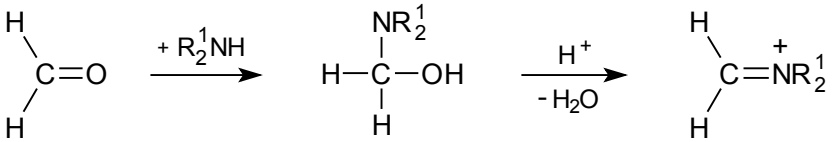
(Alkylierung von Malonsäureestern (methylenakt. Verb.) mit Alkylhalogeniden und Base)

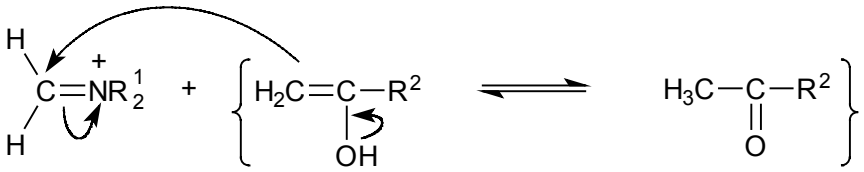


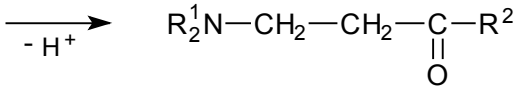


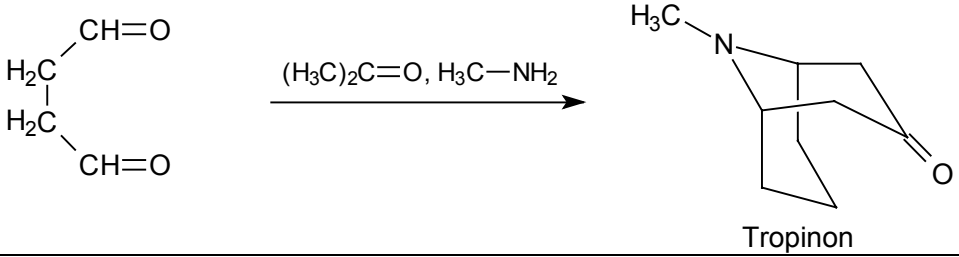
Mannich-Reaktion

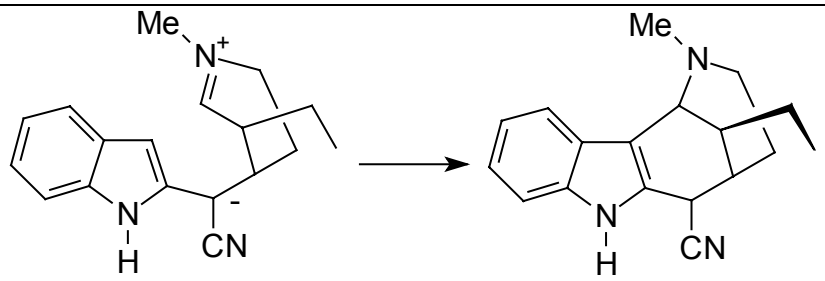
(Aminomethylierung C-H-acider Verbindungen mit Aldehyden und Aminen; Produkte heißen Mannich-Basen und sind wichtige Zwischenstufen in Synthesen; intramolekulare Variante: Mannich-Cyclisierung, Pictet-Spengler-Reaktion)







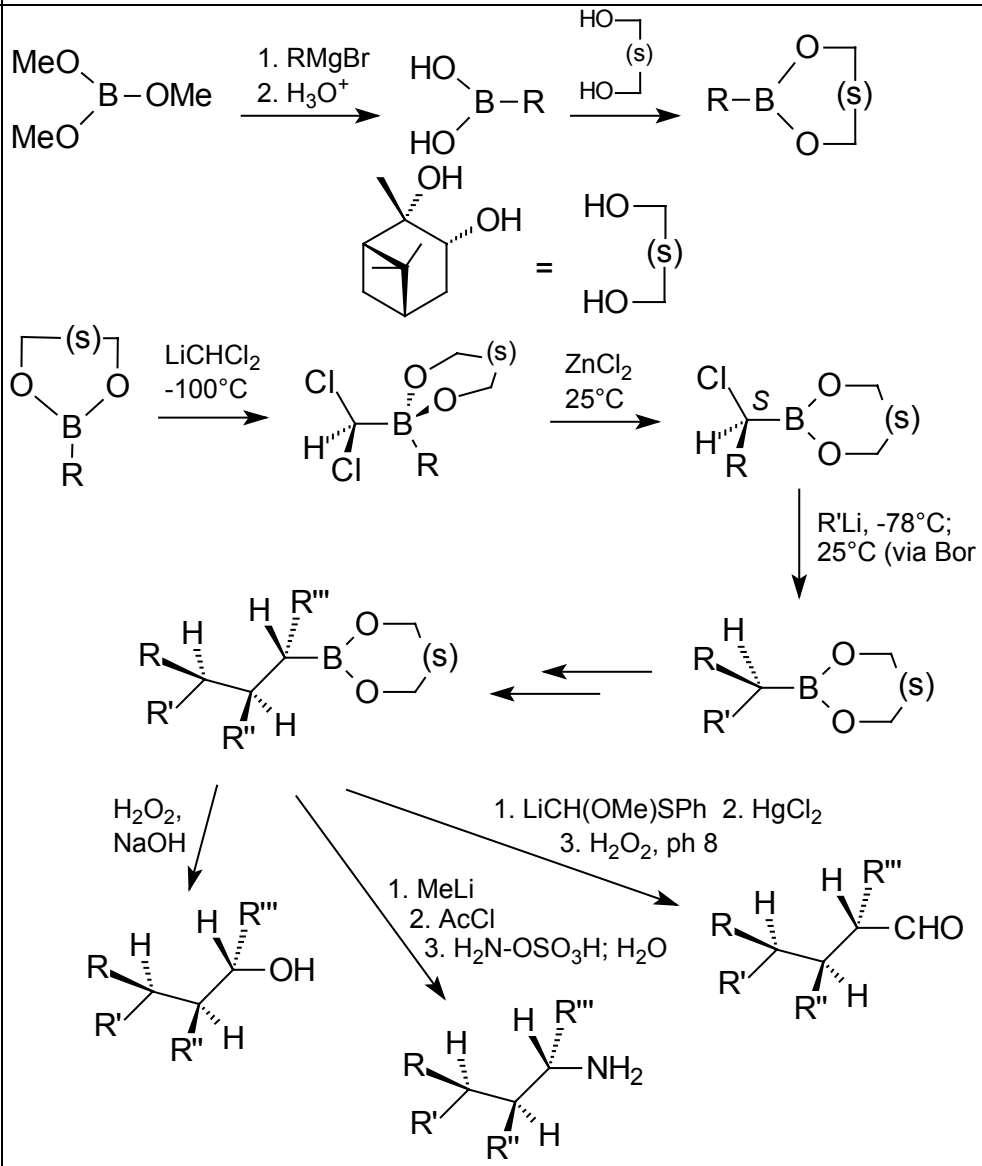




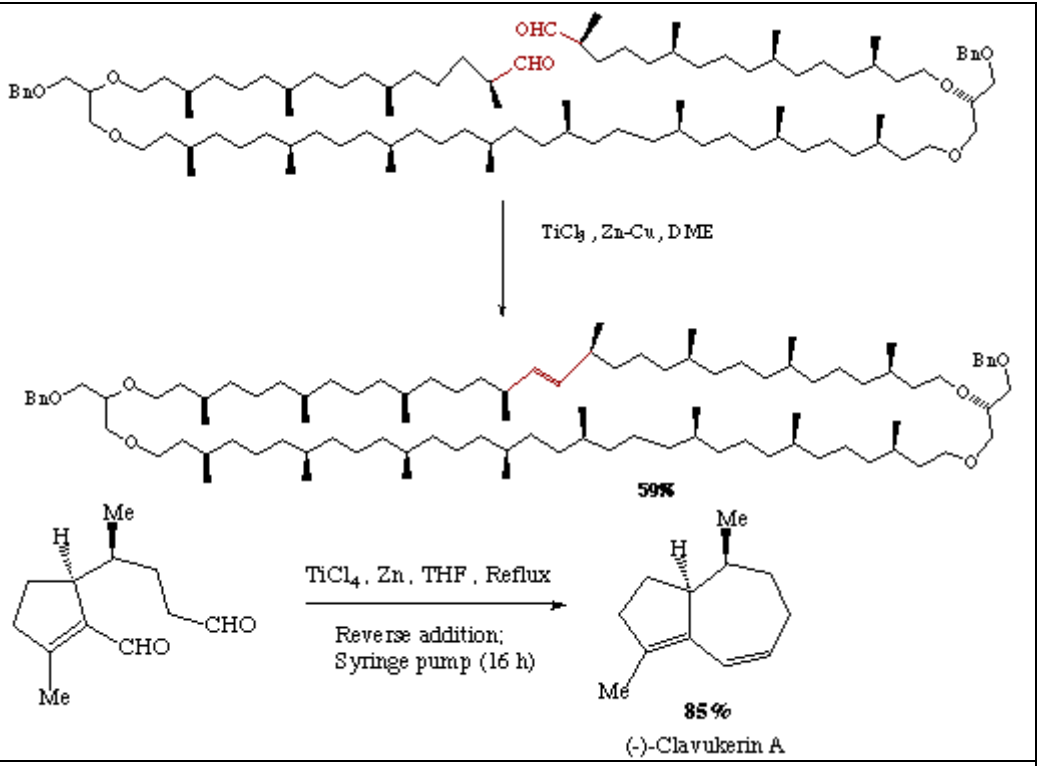
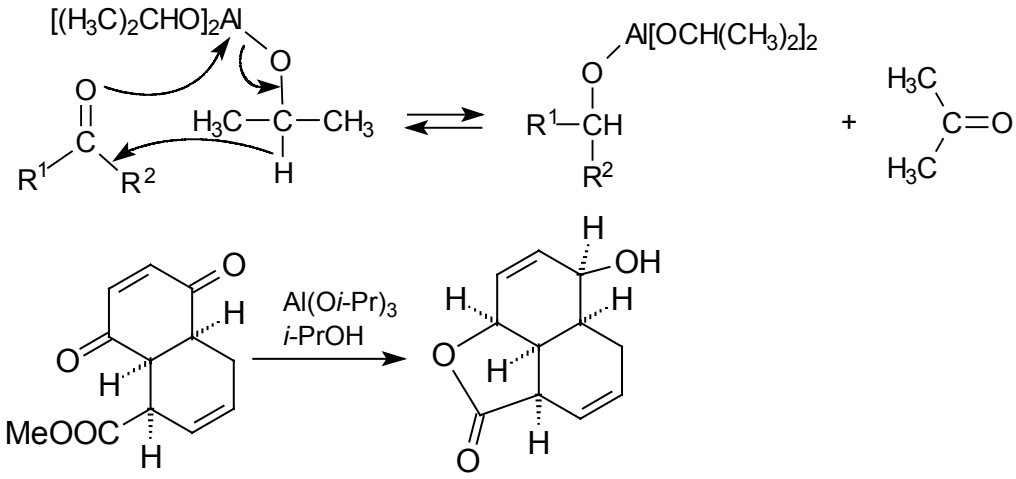
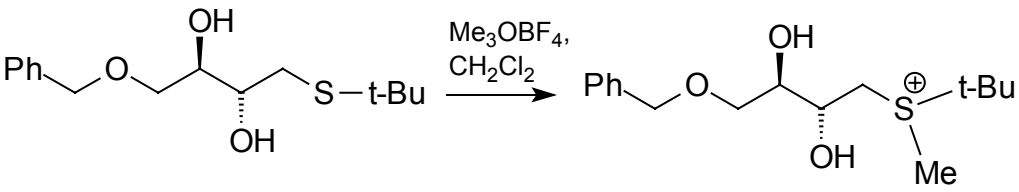
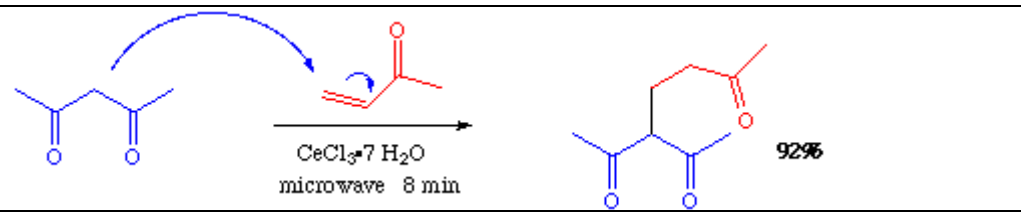
Matteson-Reaktion

(Matteson-Boronsäureesterhomologisierung)

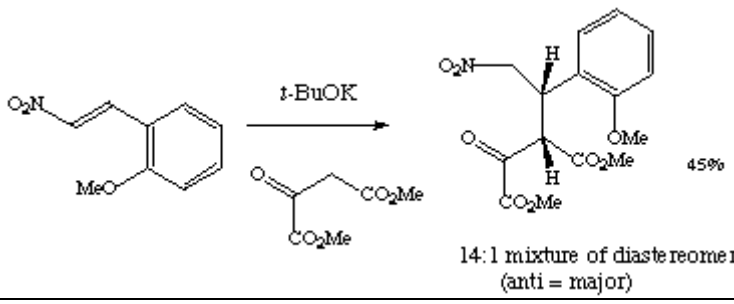
(Umsetzung von Boronsäureestern $RB(OR')_2$ mit Dichlormethyllithium $LiCHCl_2$, die zu einem Einschub der CHCl-Einheit in die Kohlenstoff-Bor-Bindung R-B führt; Einschub erfolgt unter $ZnCl_2$-Katalyse hochstereoselekt.; anschl. Addition eines Alkyllithium- oder Grignardreagenzes führt zu Substitution des zweiten Cl-Atoms unter vollständuger Inversion; diese Sequenz kann wiederholt werden; bei Verwendung chiraler Boronsäureester $RB(OR^*)_2$ (z.B. mit Pinandiolen) können neue Stereozentren selektiv aufgebaut werden)



(Bei Verwendung der aus (+)-α-Pinen stammenden Hilfsgruppe erhält man im Additions-Umlagerungsschritt erfahrungsgemäß ein (*S*)-konfiguriertes Zentrum.)

McMurry-Kupplung ***(Reduktive Kupplung von Aldehyden und Ketonen mit nieder-valentem Titan zu Olefinen;*** ***Ti-vermittelte Pinakol-Kupplung)***	
Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion ***(Reduktion von Alde-hyden oder Ketonen mit Aluminiumtris(isopro-pylat) als Kat. in i-Pro-panol;*** ***Rückreaktion <u>Oppen-auer-Oxidation</u>: Al-tert-butylat mit Aceton auf Alkohol einwirken lassen)***	
Meerwein-Salze ***(Trialkyloxonium-Salze z.B. $[(H_3C)_3O]^+BF_4^-$, die als starke Alkylie-rungsmittel in der org. Chemie Verw. finden)***	
Michael-Addition ***(1,4-Addition C-H-acider Verbindungen (+Base, d.h. von Enola-***	

ten) an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen (bzw. akzeptorsubst. Olefine) zu 1,5-Diketonen)

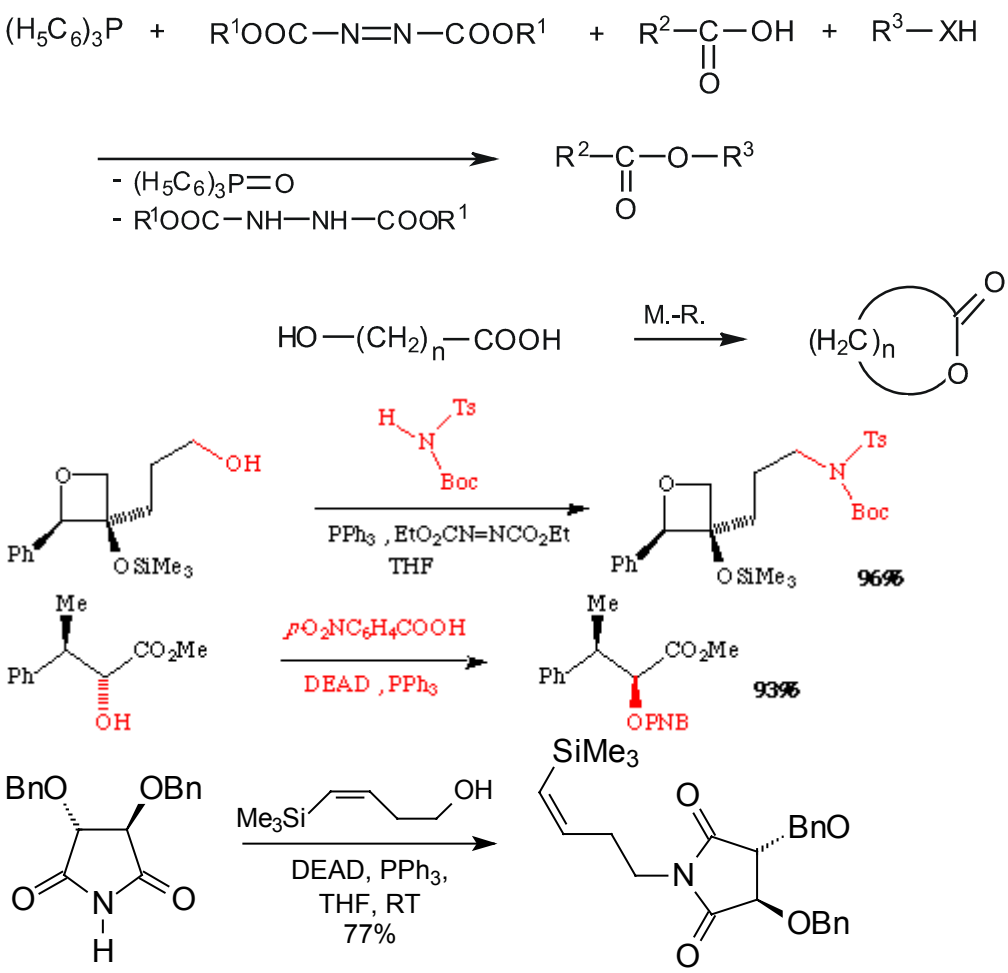


Mitsunobu-Reaktion

(Veresterung (Kondensation) von Alkoholen mit Carboxylaten (Nucleophilen) mittels Dialkylazodicarboxylaten (z.B. DEAD) und Triphenylphosphin unter Inversion (S_N2); anschließende Verseifung führt zum invertierten Alkohol (Mitsunobu-Inversion))

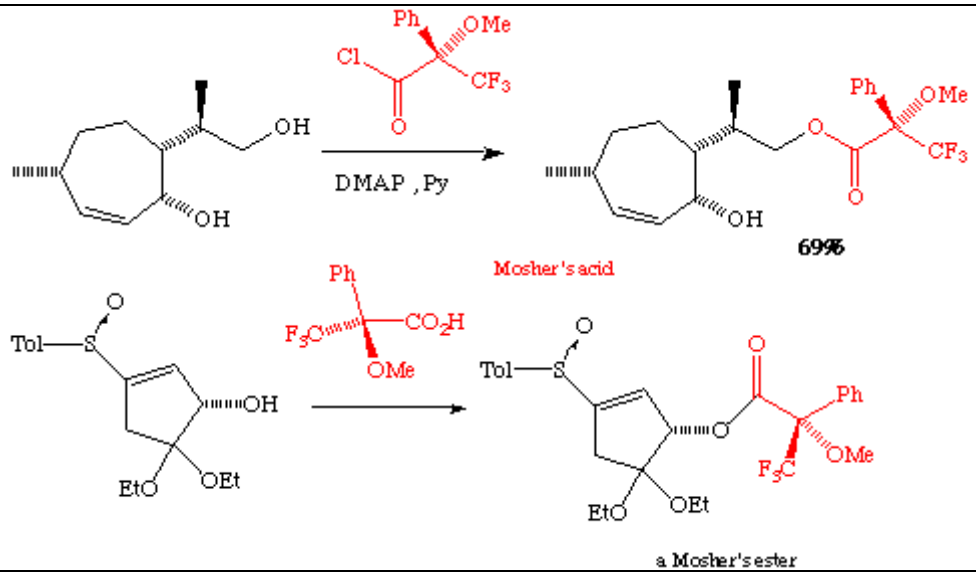
(Mitsunobu-Alkylierung: bei Verwendung als Alkylierung)

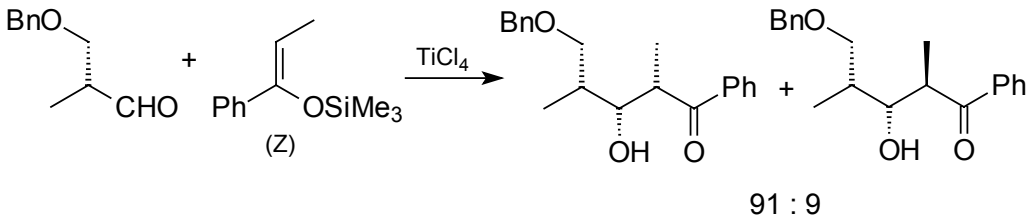
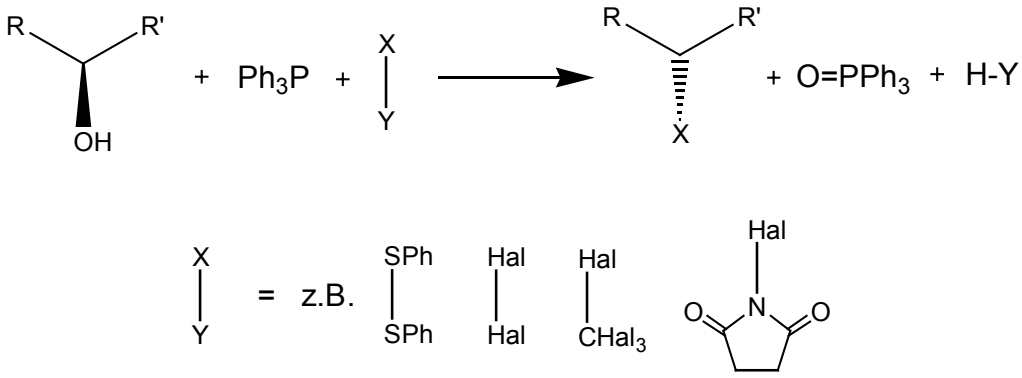
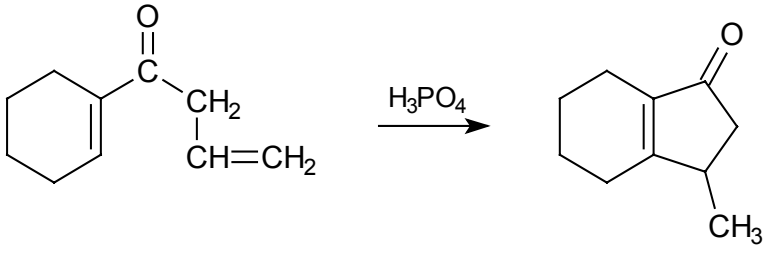
(aus ω-Hydroxycarbonsäuren erhält man so in guten Ausbeuten und unter Inversion Lactone; diese Redox-Kondensation ist auch zur Synth. von Makro-(dio)liden gut geeignet)

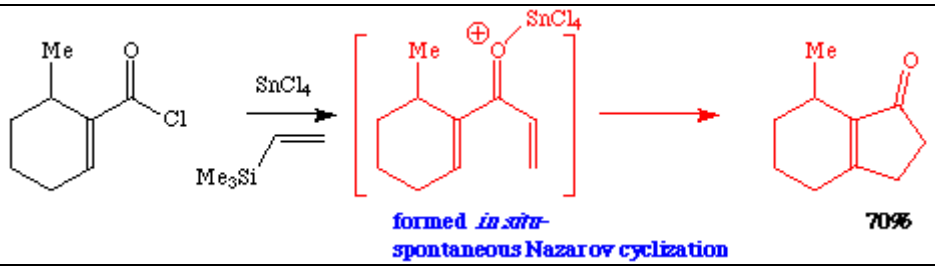
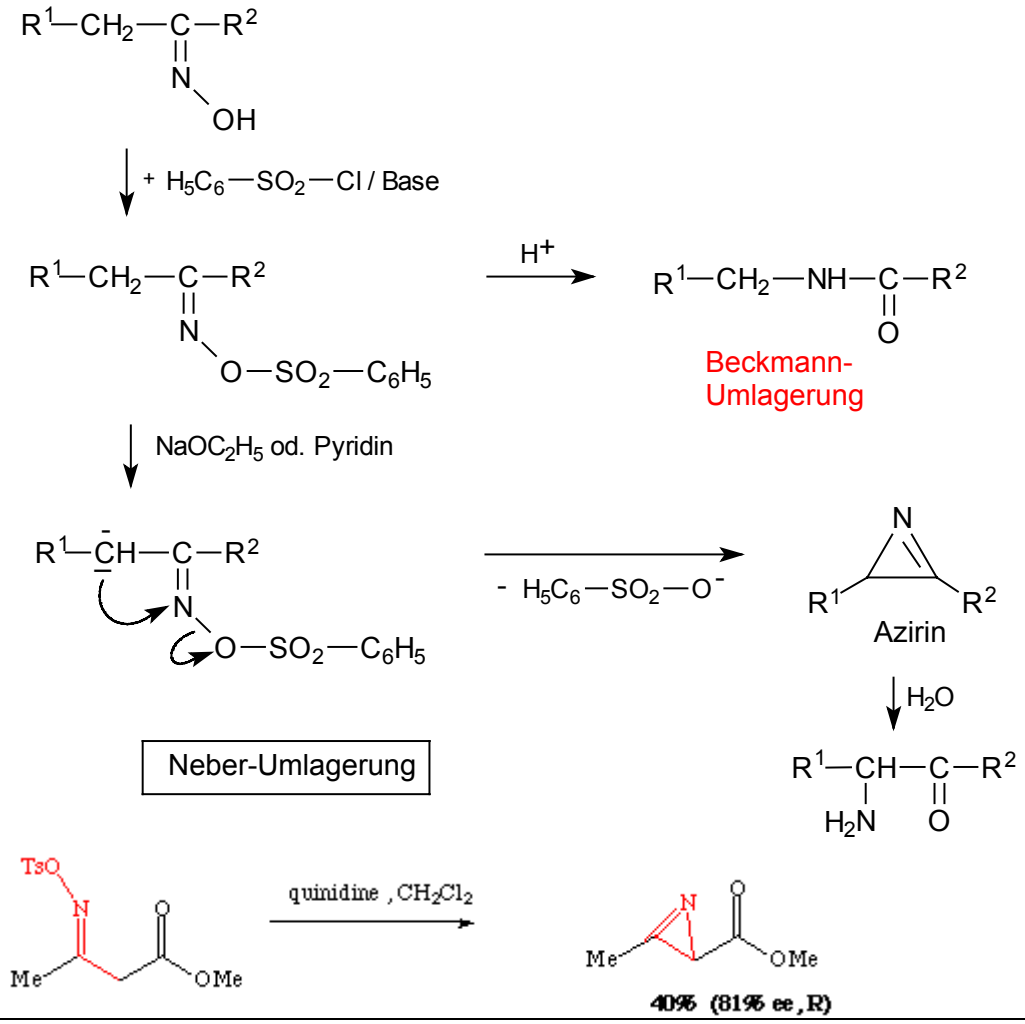
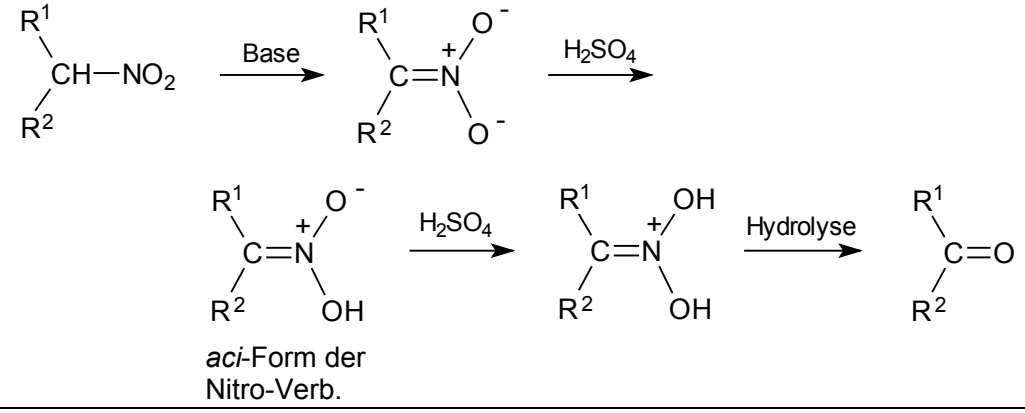


Mosher's Acid

(wird verwendet, um die Enantiomerenreinheit von Alkoholen und Aminen zu bestimmen (NMR); weiterhin Bestimmung der absoluten Konfiguration organischer Verb. mittels Mosher-Estern und NMR-Spektroskopie mögl.)

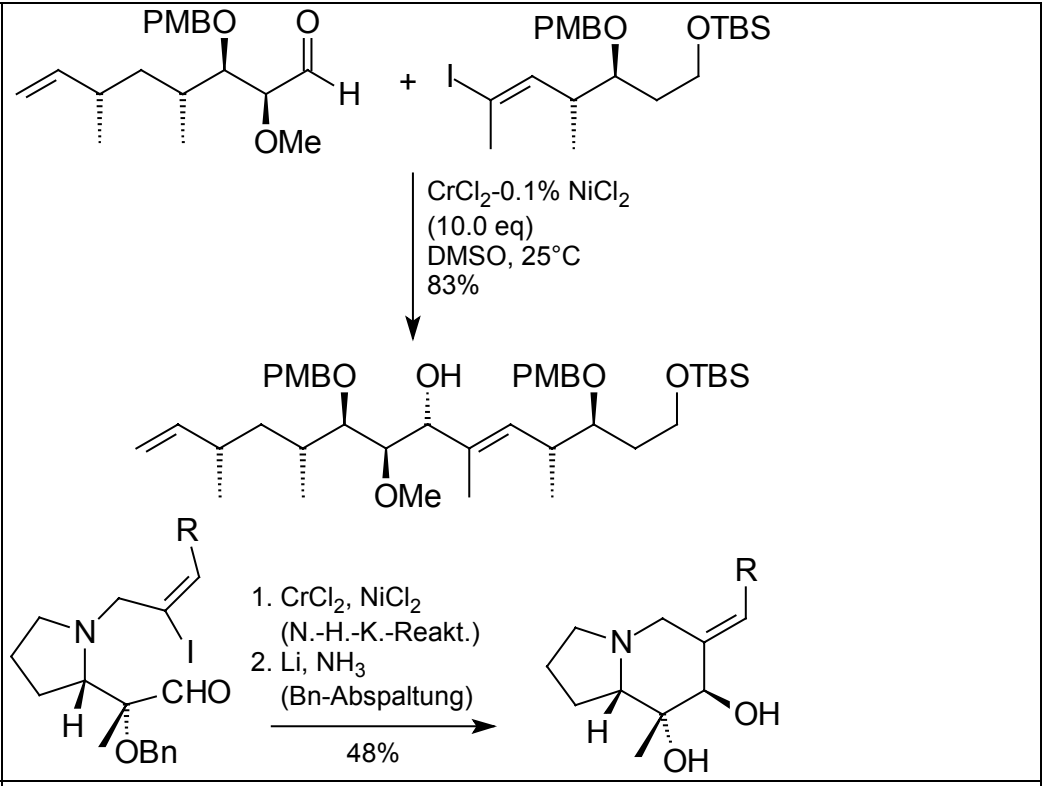


Mukaiyama-Aldol-reaktion ***(Aldolreaktion, bei der als Enolatkomponente Silylenolether eingesetzt werden; die Reaktion verläuft nur unter Lewis-Säure-Katalyse ab; bei Verwendung chiraler Aldehyde läßt sich die Stereoselektivität nach dem Felkin-Anh-, Cram-Chelat- od. Evansschen 1,2-/1,3-asymm. Induktions-Modell erklären; bei Verwendung einer chiralen Lewis-Säure liegt eine enantioselektiv katalysierte Reaktion vor)***	 91 : 9
Mukaiyama-Redox-reaktion ***(Reaktion von Alkoholen (RR'OH), Ph_3P und Verbindungen X-Y zu einem Substitutionsprodukt RR'X, $Ph_3P=O$ und H-Y; Inversion; Abgangsgruppe am Alkohol analog Mitsunobu-Inversion)***	
Nazarov-Cyclisierung ***(Cyclisierung von Divinyl- od. Allylvinylketonen zu Cyclopentenonen; gleiche Prod. wie bei Pauson-Khand-R.; bei Verwendung Trimethylsilyl-substituierter Verb. können Produktgemische vermieden***	

werden (Denmark-Variante))	
Neber-Reaktion ***(α-Aminoketone aus Ketoximtosylaten; über Azirin-Intermediat)*** ***(Im einen Bsp. wird das Azirin-Intermediat und nicht das Aminoketon als Produkt erhalten.)***	
Nef-Reaktion ***(Carbonylverbindungen aus Nitroalkanen; macht nucleophile Acylierungen möglich; Umpolung)***	

Nozaki-(Takai-) Hiyama-(Kichi-) Reaktion

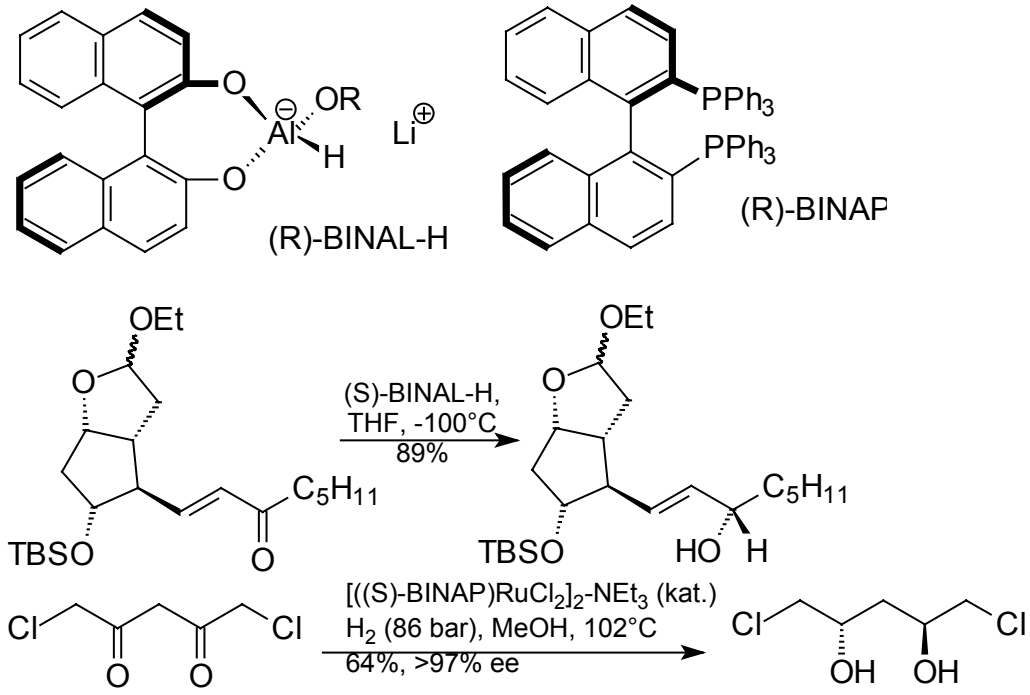
(Umsetzung von Vinyl-, Allyl-, Aryl- und Alkinylhalogeniden (I, Br) mit Cr(II)- und Ni(II)-chlorid und Aldehyden zu Allylalkoholen; Organochrom(III)-Alkenylverb. greift chemoselekt. Aldehyde an, keine Ketone, Ester oder Nitrile)



Noyori-Reduktion

(Asymmetrische homogene, katalytische Reduktion mit dem Reagenz (R)-BINAL-H (od. (S)-BINAL-H); ein Keton, das einen unges. Substituenten trägt, wird enantioselektiv zum Alkohol reduziert)

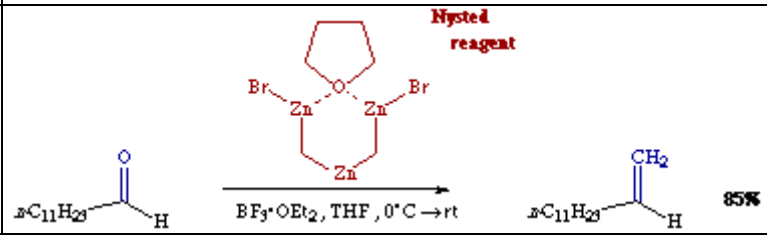
(weitere Reduktion nach Noyori: mit [((S)-BINAP)$RuCl_2]_2$-NEt_3 und Wasserstoff bzw. allg. BINAP-haltigen Edelmetallkatalysatoren und H_2 für homogene asymm. Hydrierungen (=Noyori-Hydr.); auch Hydr. von Doppelbind. möglich)



Nysted-Reagenz

(Olefinierung von Carbonylverbindungen)

(???)



Oxidationen von Alkoholen und Aldehyden

(kurze Übersicht über Verfahren, C=C-Bindungen werden von diesen Methoden nicht angegriffen)

Oxidationsmittel	**sek. Alk. zu Keton**	**prim. Alk zu Aldehyd**	**prim. Alk zu Carbonsäure**
$K_2Cr_2O_7$, verd. H_2SO_4	j	n	j
Jones-Reagenz	j	z.T.	j
Collins-Reagenz	j	j	n
Pyridiniumchlorochromat (PCC)	j	j	n
Pyridiniumdichromat (PDC)	j	j	n
Swern-Oxidation	j	j	n
Dess-Martin-Oxidation		j	
TPAP		j	
TEMPO		j	

MnO_2-Oxidation

Oxidation von Benzyl- oder Allylalkoholen mit MnO_2 zu entsprechenden Aldehyden (Ar-CHO bzw. α,β-unges. Aldehyd)

Oxidationen von aktivierten C-H-Bindungen etc.

(exemplarische Auswahl einiger Methoden)

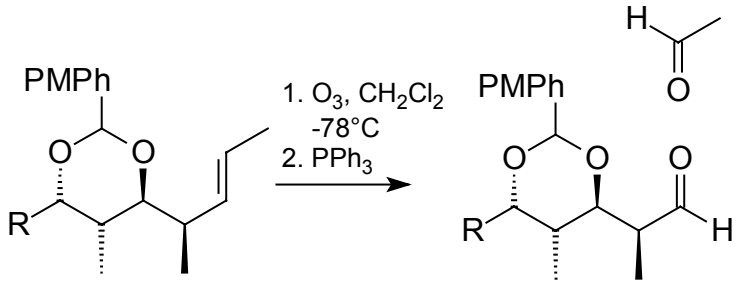
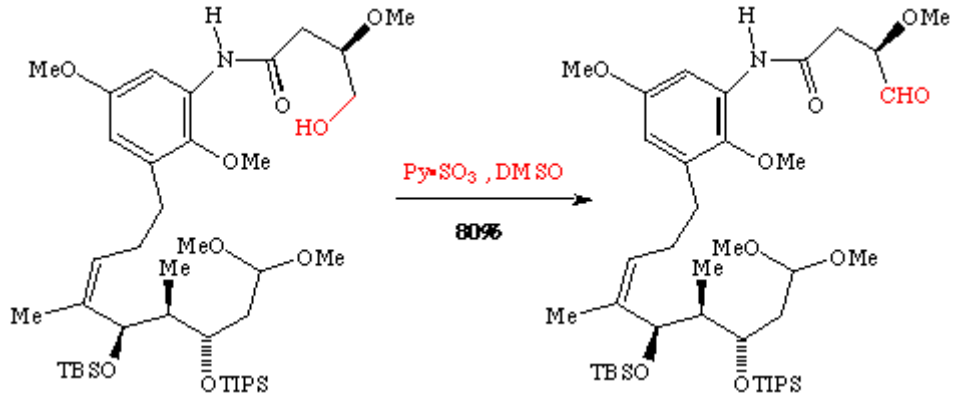
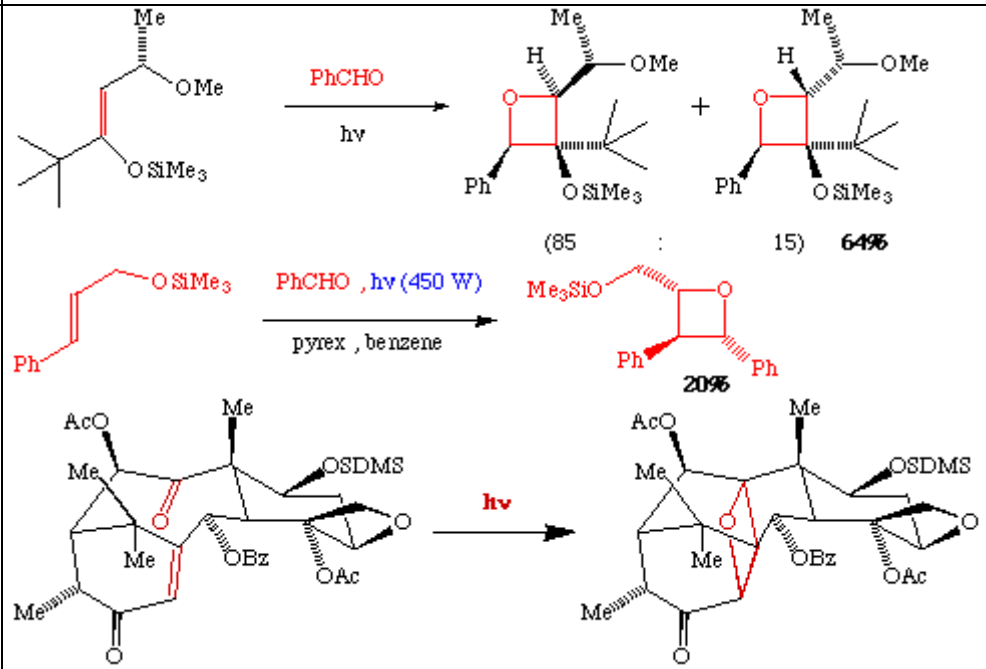
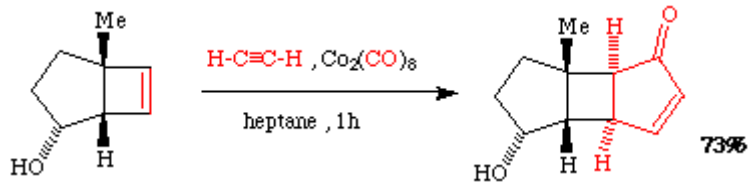
Substrat	**Produkt**	**Reagens/Methode**
Allylische C-H (Allyl-H = CH_2CHCH_2-H)	Allyl-Br Allyl-OH Allyl-OH	NBS $^1O_2/S_2O_3^{2-}$ (En-R.) SeO_2/H_2O
Benzylische C-H (Bn-H = Ar-CH_2-H)	Ar-CH_2-Br Ar-COOH Ar-CHO	NBS $KMnO_4/OH^-$ od. $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ 1. CrO_3/Ac_2O 2. H_2O
α-C-H $RC(O)CH_3$ $RC(O)CH_2R'$	 $RC(O)C(O)H$ $RC(O)C(O)R'$	 SeO_2 1. $NaNO_2/H^+$ 2. Hydrolyse

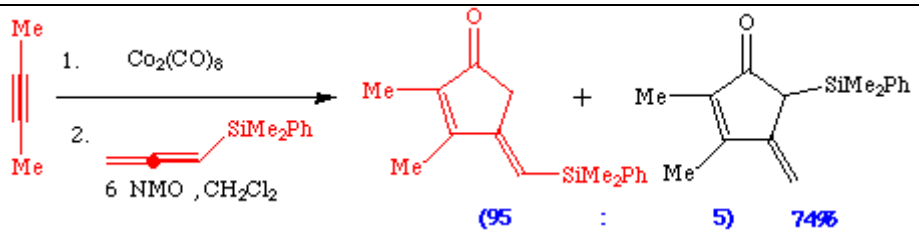
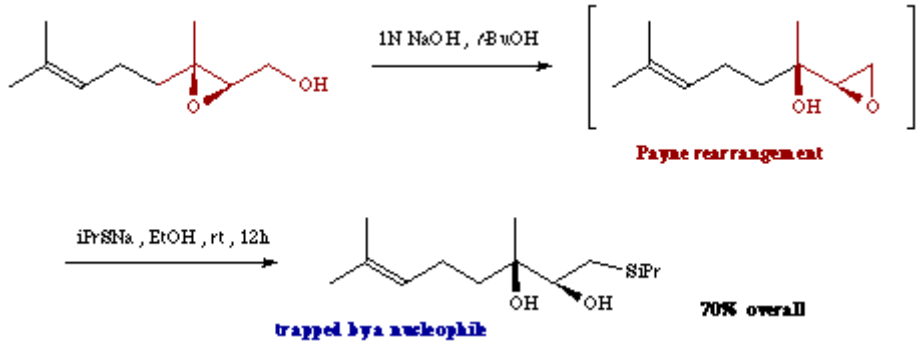
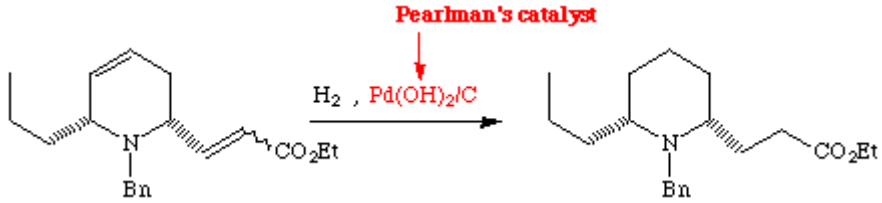
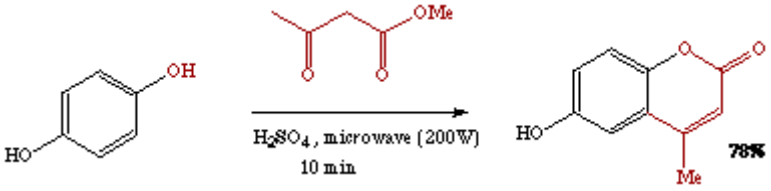
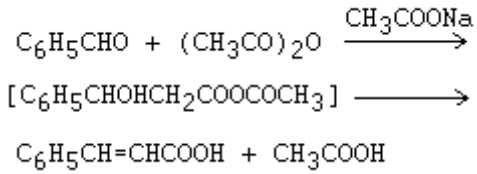
Dihydroxylierungen von Olefinen

cis-Dihydroxylierung mit OsO_4(kat.)/NMO (od. $KMnO_4$)
trans-Dihydroxylierung über Epoxidierung (MCPBA) und anschließende Epoxidöffnung mit OH^-/H_2O od. H^+/H_2O

CAN-Oxidation

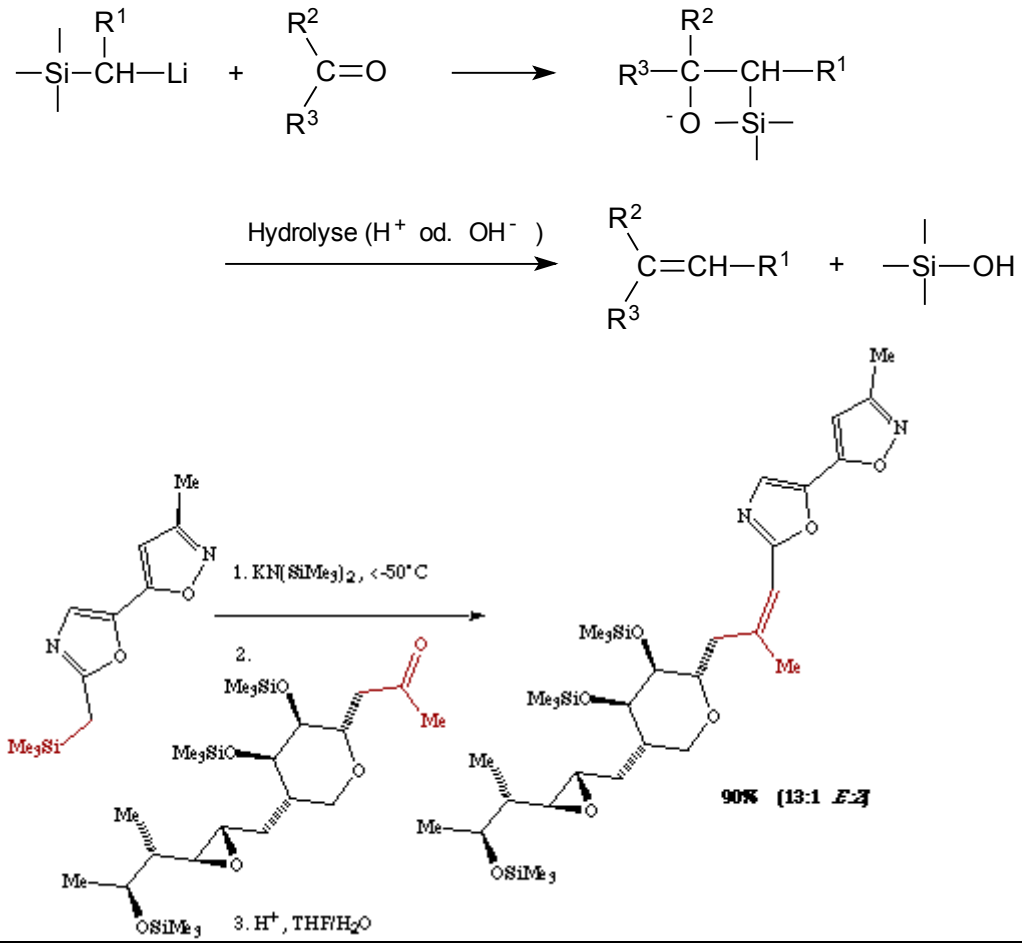
Cer(VI)ammoniumnitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ist starkes Oxidationsmittel:
a) Oxidation von Hydrochinonen zu Chinonen
b) oxidative Abspaltung von PMB-Schutzgruppen (s.a. DDQ)

Ozonolyse ***(Bindungsbruch einer C-C-Doppelbindung durch Einwirken von Ozon; verschiedene Produkte je nach Aufarb.: Carbonsäuren bzw. Ketone (H_2O_2), Carbonylverb. (Me_2S od. PPh_3 od. Zn/HOAc), Alkohole ($NaBH_4$, $LiAlH_4$))***	
Parikh-Doering-Oxidation ***(Oxidation prim. Alkohole zu Aldehyden mit Pyridin, SO_3, DMSO; ähnlich der Swern-Oxidation)*** ***(???)***	
Paternò-Büchi-Cyclisierung ***(photochemische Cycloaddition (meist radikal.) einer Carbonylverbindung an ein Alken)***	
Pauson-Khand-Reaktion ***(Synthese von Cyclopentenonen aus einem Alkin und einem Alken in Gegenwart von***	

$Co_2(CO)_8$, das CO liefert und das Alkin komplexiert, formal [2+2]Cycloaddition, exo-Präferenz, intramolek. möglich)	
Payne-Umlagerung ***(Reversible, basen-induzierte Epoxid-Umlagerung bei α-Hydroxyepoxiden (z.B. aus Sharpless-Epoxidierung); Möglichkeit der Subst. der 1-Hydroxygruppe durch Nucleophile)***	
Pearlman-Katalysator ***(Hydrierkatalysator; mit $Pd(OH)_2$/Kohle lassen sich bequem N-Benzyl-Gruppenbindungen spalten) (Bsp.???)***	
Pechmann-Kondensation ***(Cumarin-Synth. durch Kondensation von Phenolen mit 3-Oxocarbonsäureestern in Ggw. von Lewis-Säuren od. wasserentziehenden Mitteln wie H_2SO_4, P_2O_5, $AlCl_3$, $POCl_3$, HF etc.)***	
Perkin-Reaktion ***(Kondensation aromatischer Aldehyde mit Säureanhydriden)***	

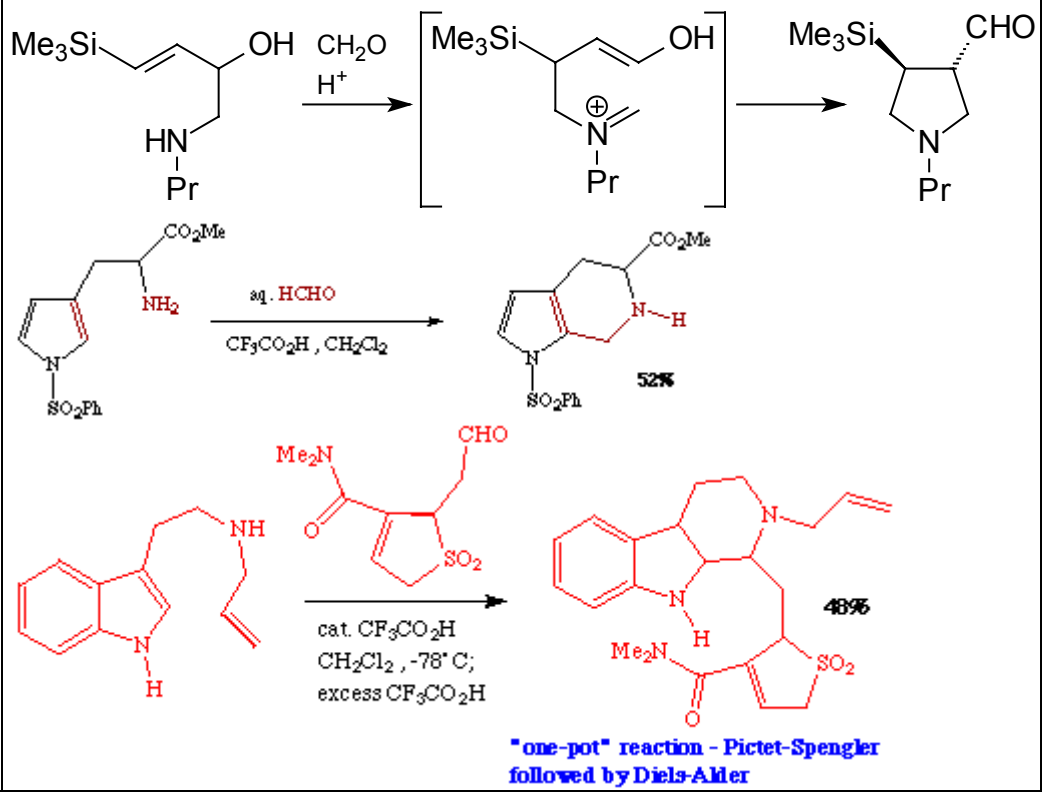
Peterson-Olefinierung

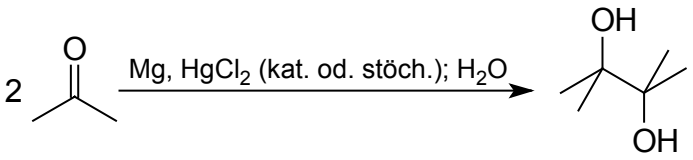
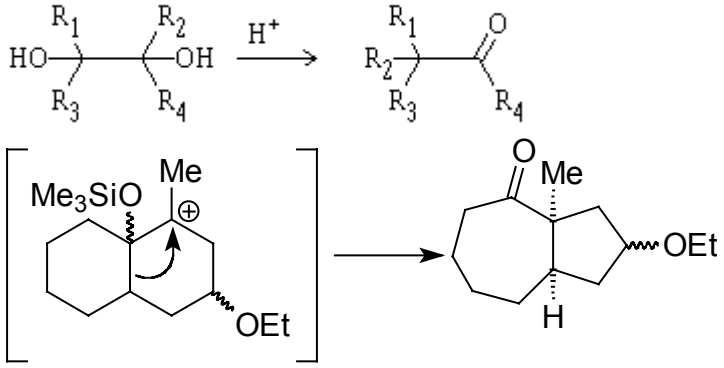
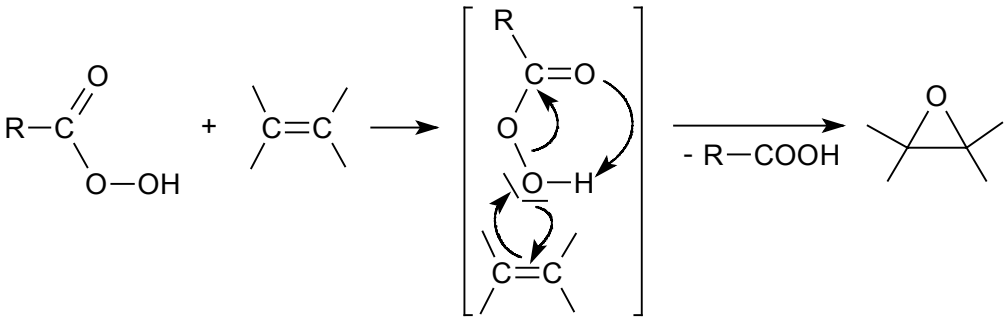
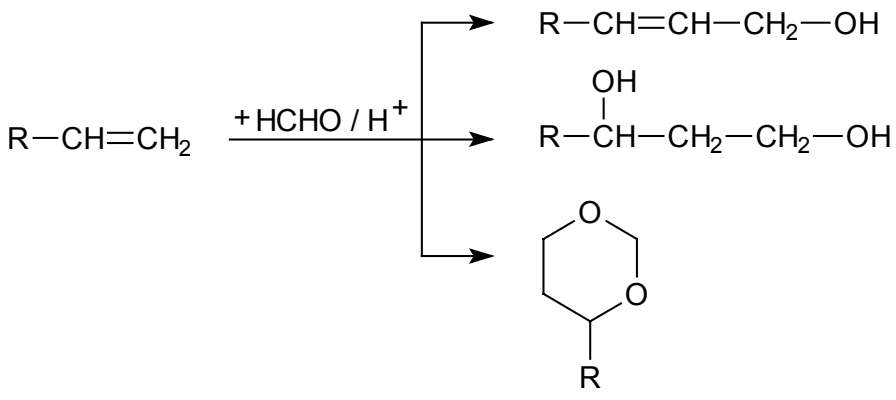
(„Silyl-Wittig-Reakt.“; Synthese von Olefinen aus Ketonen oder Aldehyden und α-Silylcarbanionen, erst entstehen β-Hydroxysilane, die dann durch Eliminierung Olefine bilden; Umsetzung einer α-Silylorganometallverb. M-C(R)(R‘)($SiMe_3$) (mit M=Li, Mg etc.) mit einem Keton oder Aldehyd; je nach Aufarb. (sauer/basisch) überwiegt E oder Z: sauer (F_3B-OEt_2) anti-Elim., basisch (KH) syn-Elim.)



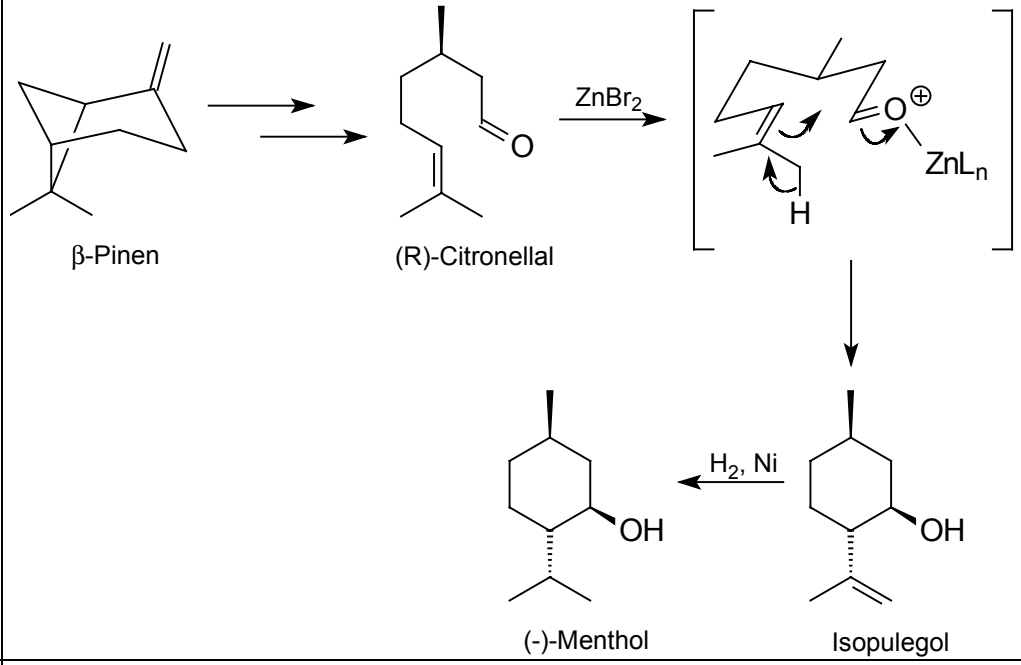
Pictet-Spengler-Cyclisierung

(intramolekulare Mannich-Reaktion)



Pinakol-Kupplung ***(Reduktive Kupplung zweier Carbonylverb. zu einem Diol mit Mg; es existiert neben der McMurry-Variante auch eine SmI_2-vermittelte Reaktion)***	
Pinakol-Umlagerung ***(Umlagerung von vicinalen Diolen; im 2. Bsp.: ein nach einer Cyclisierung auftretendes Intermediat, das eine Pinakol-Umlagerung eingeht)***	
Prilezhaev-Reaktion ***(Epoxidierung von Alkenen mit Peroxycarbonsäuren (z.B. MCPBA) zu Oxiranen; milde Bed. und gute Ausbeuten; oxidationsempfindl. Gruppen dürfen nicht vorhanden sein, Carbonyle können eine Baeyer-Villiger-Oxidation eingehen)***	
Prins-Reaktion ***(Carbonyl-En-Reaktion; (Lewis-) säurekatalysierte Addition eines Aldehyds (i.a. Formaldehyd) an eine C=C-Bind.; je nach Reaktionsbedingungen entstehen Allylalkohole, 1,3-Glykole od. 1,3-Dioxane (vgl. Hydroxymethylierung);***	

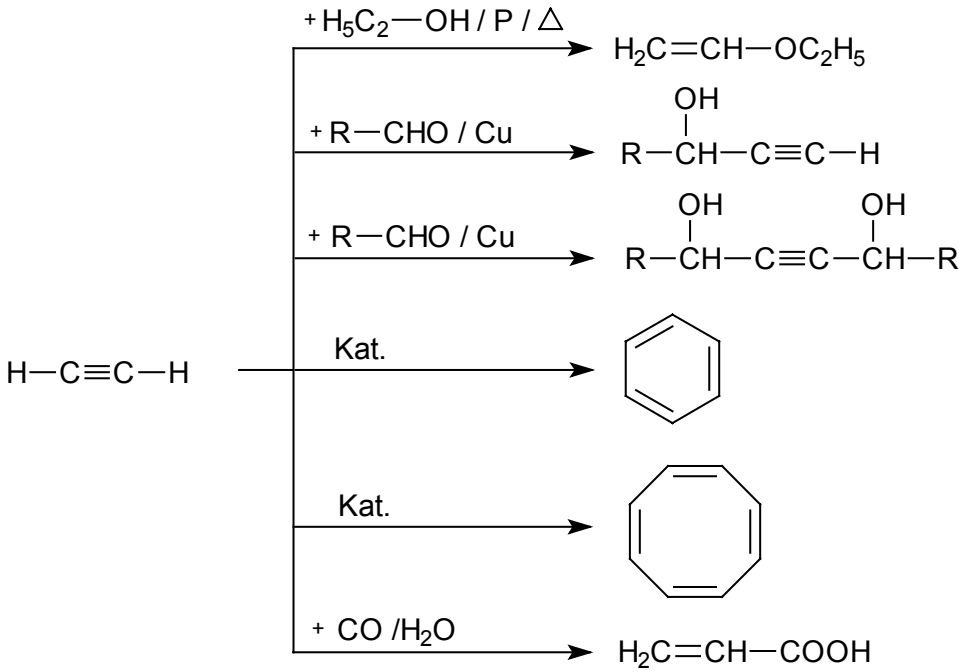
Carbonyl-En-Reaktion ist Teilschritt des <u>Takasago-Prozesses</u> zur Herstellung von (-)-Menthol (Bsp.) aus β-Pinen, hier entsteht ein Homoallylalkohol)

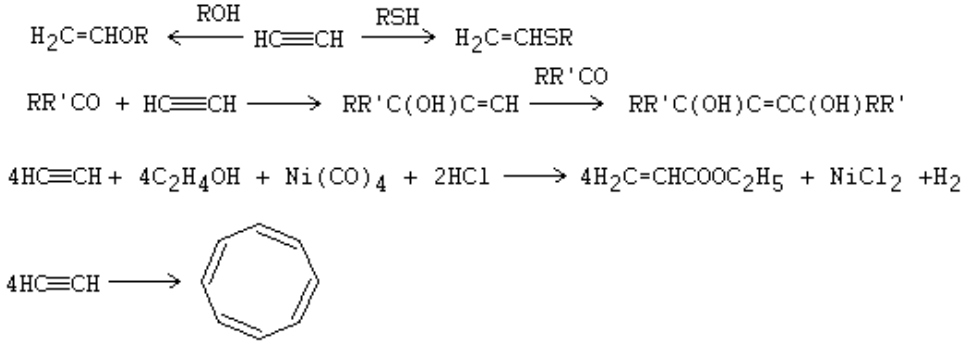


β-Pinen (R)-Citronellal (-)-Menthol Isopulegol

Reppe-Chemie

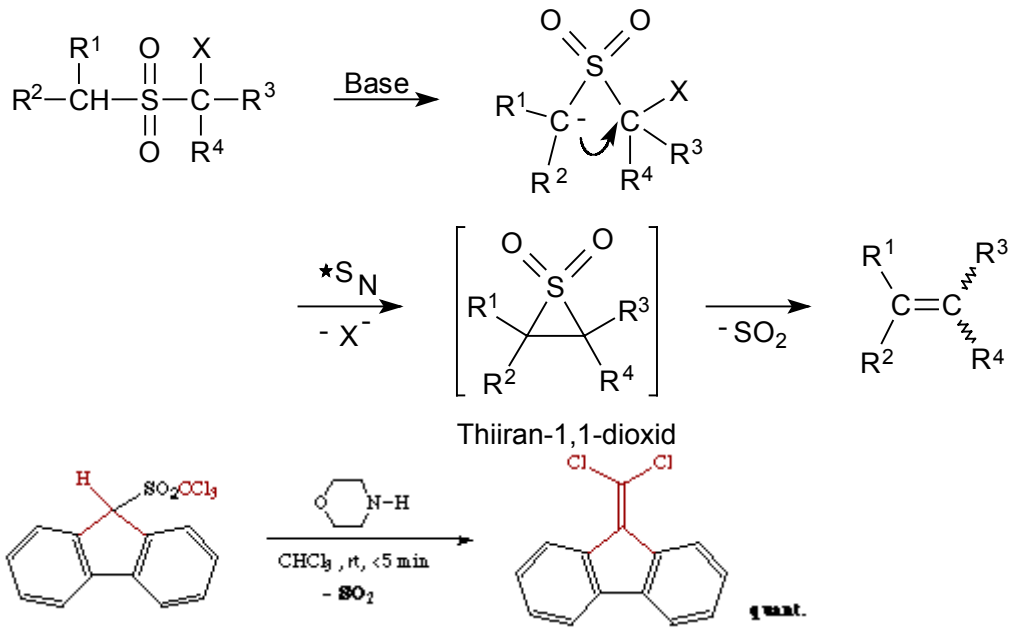
(Eine Reihe techn. wichtiger Reaktionen des Acetylens; Bsp.: die Vinylierung zu Vinylacetat, Vinylethern, Acrylonitril u. Vinylpyrrolidon, die Ethinylierung zu Propinol, Methylbutinol od. Butindiol, die Hydrocarbonylierung zu Hydrochinon, die Hydrocarboxylierung zu Acrylsäure, die Cyclooligomerisation zu Benzol od. Cycloocta-tetraen)





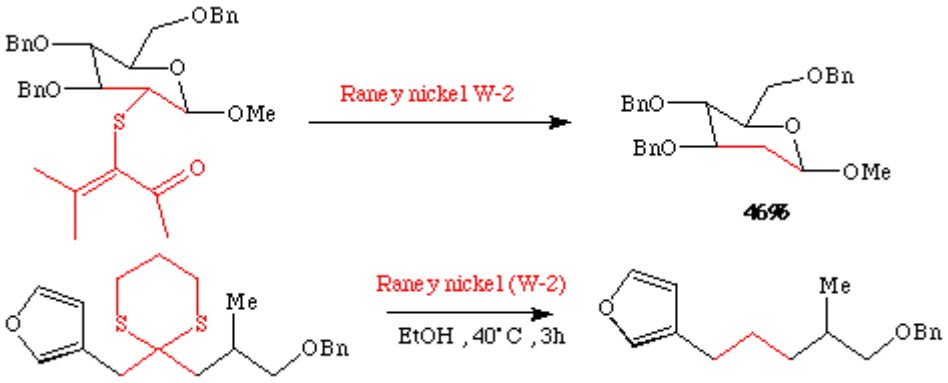
Ramberg-Bäcklund-Umlagerung

(Umlagerung von α-Halogensulfonen zu Olefinen unter Einwirkung von Base; E/Z-Produktverhältnis unspezifisch)



Raney-Nickel

(Nickel mit großer Oberfläche; Verw.: zur Entschwefelung u. Dehalogenierung, zur Hydrierung von Doppel- u. Dreifachbindungen, zur Red. von Aldehyden u. Ketonen zu Alkoholen, von Nitrilen, Nitro-Verb. od. Oximen zu Aminen, zur Dehydrierung von prim. u. sek. Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen)



Reduktionen

(eine kurze Übersicht über die Methoden)

Substrat	**Produkt**	**Reagenz**
Aldehyd	prim. Alk.	$LiAlH_4$, $NaBH_4$
Keton	sek. Alk	$LiAlH_4$, $NaBH_4$
Carbonsäure	prim. Alk.	$LiAlH_4$, B_2H_6[#]
Ester	prim. Alk.	$LiAlH_4$, DIBAL (THF, Et_2O)[##]
Ester	Aldehyd	1 DIBAL (Tol., Hex., CH_2Cl_2)
Carbonsäurechlorid	Aldehyd	$NaBH_4$, $LiAlH(Otert\text{-}Bu)_3$
Amid	Amin	$LiAlH_4$, DIBAL[###]
Nitril	Amin	$LiAlH_4$, H_2/NH_3/Pd auf C
Nitril	Aldehyd	1 DIBAL (Tol., Hex., CH_2Cl_2)

[#]nur, wenn keine Doppel- od. Dreifachbind. vorhanden; Carbsre. chemoselektiv neben Ester reduzierbar
[##]bevorzugtes Reagenz für α,β-unges. Ester zu Allylalkohol
[###]nur manche tert. Amide sind zu Alkoholen reduzierbar, z.B. mit Superhydrid

Reaktivitäten von Hydrierkatalysatoren

Pd, Pt	C≡C > C=C >> C=O
Raney-Ni	C=C > C=O >> COOR, $CONR_2$, COOH
Rh	selektive Hydrierung eines Aromaten (z.B. zu Cyclohexan) neben anderen funkt. Gr. (Ketone etc.)

reduktive Aminierung: Hydrierung in Anwesenheit von Aminen, Reduktion von Ketonen od. Aldehyden zu Aminen ($R_2C=O + HNR_2$ zu R_2C-NR_2)

Reduktionen R_{sp3}-X zu R_{sp3}-H

prim./sek. Alkyl-Br, -I, -sulfonate	$LiBHEt_3$ (Superhydrid®), $LiAlH_4$
Alkyl-Cl	leichter mit Superhydrid
R-Hal	redukt. Dehalogen. m. n-Bu_3SnH od. $(Me_3Si)_3SiH$ und AIBN
Epoxide (zu Alkoholen)	$LiAlH_4$ und Superhydrid
Epoxyalkohole (zu 1,3-Diolen)	$NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ (Red-Al®)
(zu 1,2-Diolen)	DIBAL (Di-i-Butyl-Alanat, $HAliBu_2$ DIBAH, DIBAL-H)

Sonstiges

Ar-NO_2 zu **Ar-NH_2** mit Fe/HCl od. Zn/HCl (im Sauren)

zu **Ar-N(OH)H** mit Zn/NH_4Cl/H_2O (Puffer)

zu **Ar-NH-NH-Ar** mit Al/NaOH (im Alkalischen)

Alkine zu **trans-Olefinen** mit Li/NH_3(fl)

zu **cis-Olefinen** mit H_2/Lindlar-Kat.

Chemoselektive Reduktionen von Carbonylverb.

Redukt. der **sterisch weniger gehinderten C=O-Bind**. mit **L-Selectride®** ($LiBH(sek\text{-}Bu)_3$): Unterscheidung Aldehyd/Keton u. Keton/gehindertes Keton

Reduktion der **sterisch stärker gehinderten C=O-Bind**. durch Vorkomplexierung der weniger gehinderten Position mit (2,6-Di-tert-Butyl-4-methylphenyl-O-)$_2$-Al-Me (diese wird dadurch stark gehindert) und dann Red. der freien gehinderten Position mit iBu_2AlH

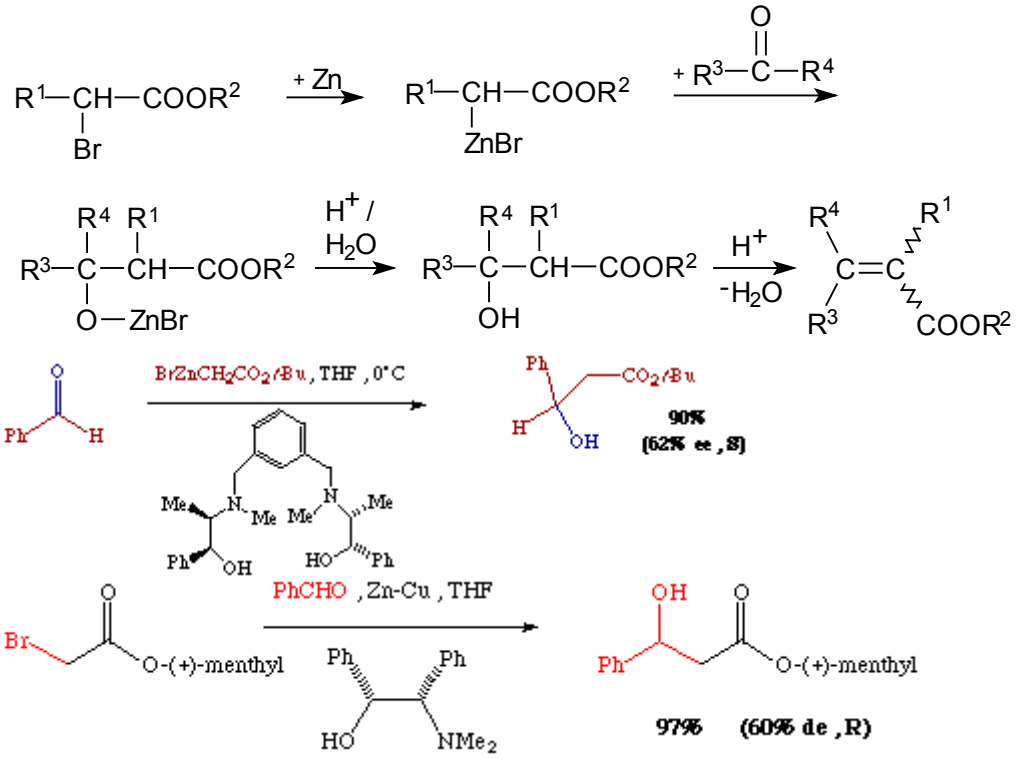
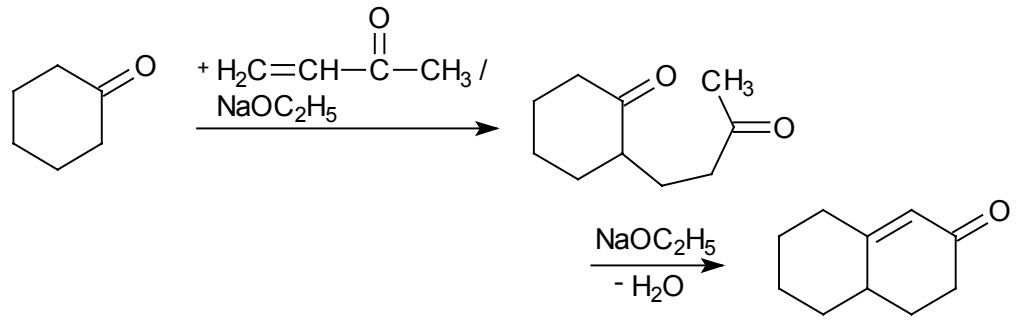
siehe auch **Luche-Reduktion**

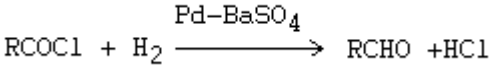
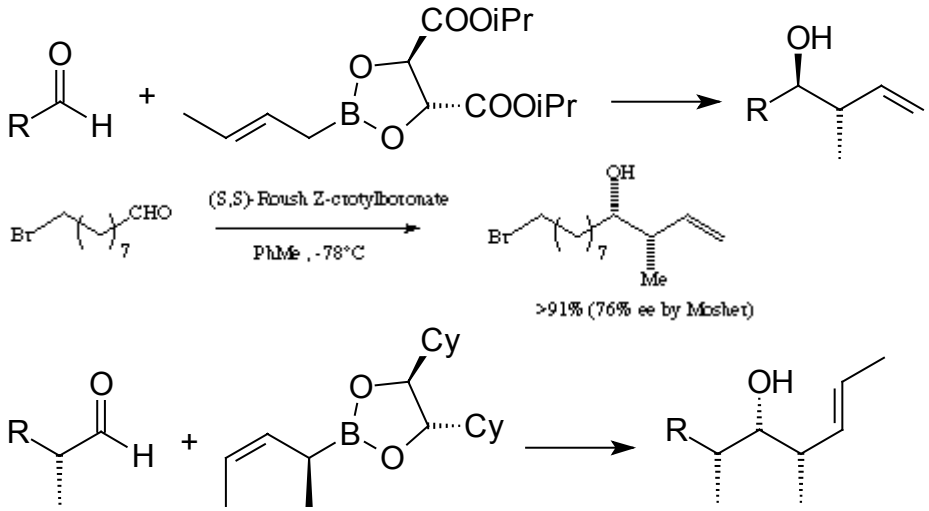
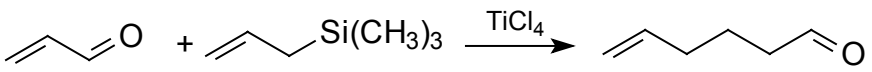
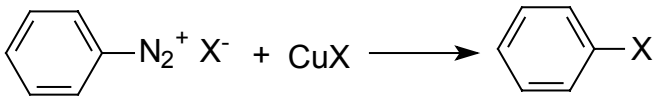
Redukt. von **α,β-ungesättigten Carbonylen** neben gesättigten mit $CeCl_3$, $NaBH_4$, MeOH (Luche-Red.)

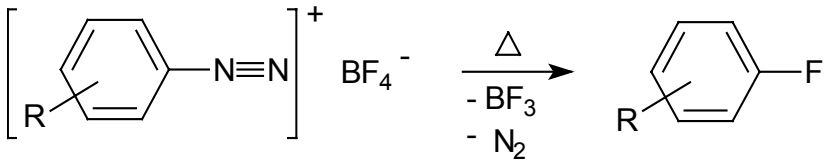
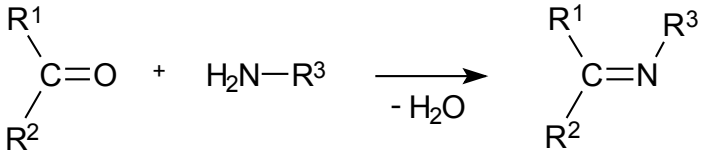
Red. von **gesättigten Carbonylen** neben ungesättigten mit $NaBH_4$, MeOH/CH_2Cl_2, -78°C

Diasteroeselektivität der Redukt. von Carbonylverb.

Hochselektiver Angriff auf Carbonyl nur von **konvexer Molekülseite**

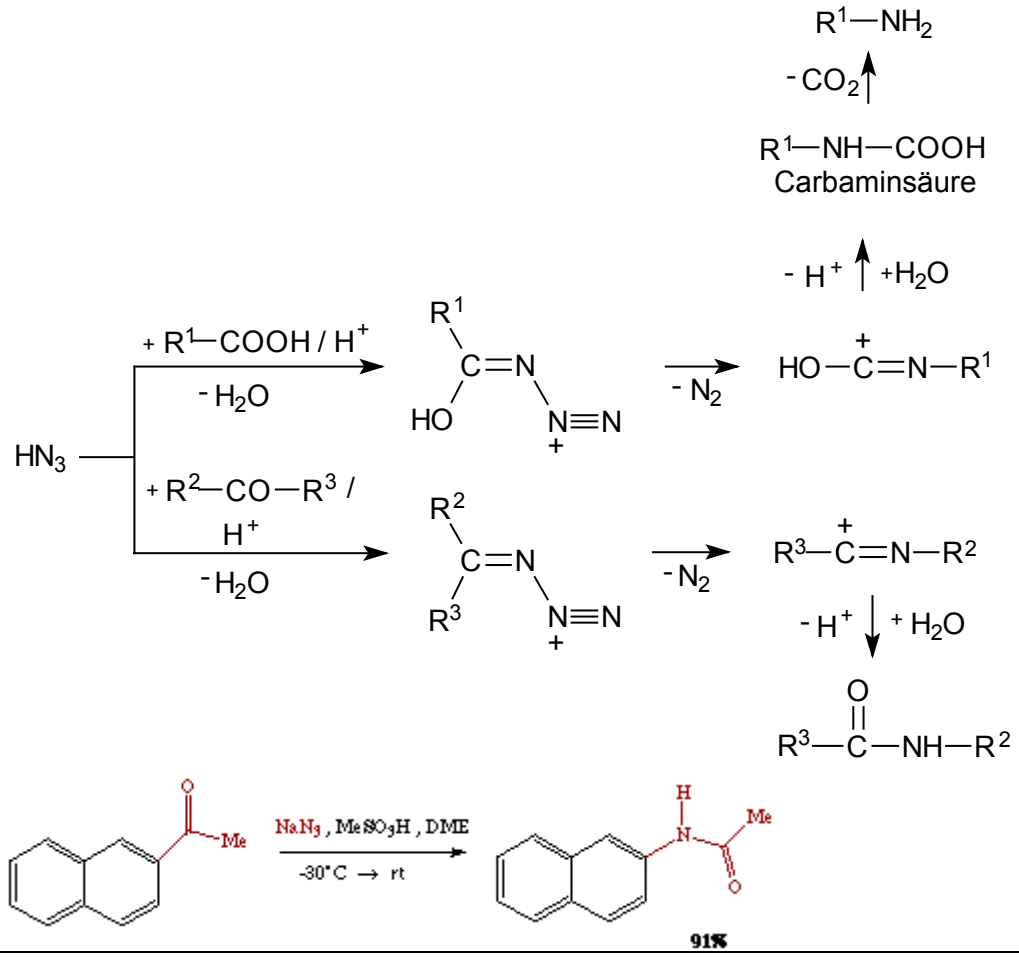
	(Bicyclen) mit **L-Selectride®** **Cram-/Cram-Chelat-/Felkin-Anh-Modell** **<u>Enantioselektive Reduktion von Carbonylfunkt. zu Alkoholen (Bsp.)</u>** siehe auch **Noyori-Reduktion/-Hydrierung** Red. mit (+)- od. (-)-**Alpine-Boran®** (Ipc-(9-BBN)) Red. mit (+)- od. (-)-**Browns Chlorboran** (Diisopinocampheylchlorboran, $(Ipc)_2BCl$) siehe auch **CBS-Reduktion**
Reformatsky-Reaktion ***(Darstellung von β-Hydroxycarbonsäure-estern durch Umset-zung von Halogenessig-säureestern mit Alde-hyden od. Ketonen in Ggw. von Zink in siedendem Benzol od. a. Lösungsmitteln; große Ähnlichkeit mit der Grignard-Reaktion, aber Zn-Organyle greifen keine Ester an; größere Toleranz von funkt. Gr. bei Zn-Orga-nylen;*** ***allg.: alle Reaktionen, die über Metallinsertio-nen in durch Carbonyl-gruppen aktivierte Hal-C-Bind. und anschl. Umsetzung mit Elektro-philen verlaufen, wer-den Reformatsky-R. ge-nannt)***	
Robinson-Anellierung ***(Anellierung von Cyclohexenonringen; im Prinzip Kombination der Michael- mit nachfolgender Aldol-Addition; Steroid-***	

Gerüst-Synthese möglich)	
Rosenmund-Reduktion ***(Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden mit Pd auf $BaSO_4$, die Weiterred. zum Alkohol wird durch selektives Vergiften des Katalysators (mit Thiophen, Chinolin, Thioharnstoff) verhindert)***	
Roush-Kupplung ***(asymmetrische Allylierung/Crotylierung von Aldehyden mit den Roush-Reagenzien (chirale Allyl- od. (E)-/(Z)-Crotyl-Boronsäureester (s. Bsp.);*** ***nach Hoffmann mit zusätzlichem Chiralitätszentrum am C-Atom in α-Stellung zu B und sperrigeren Cyclohexylsubst., was zu einer höheren Selektivität führt)***	
Sakurai-Reaktion ***(Addition von Allylsilanen an α,β-ungesättigte Ketone (Lewissäure kat.), Produkte sind δ,ε-unges. Carbonyle)***	
Sandmeyer-Reaktion ***(Überführung von Diazoniumsalzen in***	

Aryl(pseudo)halogenide; i.a. werden Cu(I)X-Salze verwendet (X=Cl, Br, CN))	
Schiemann-Reaktion ***(Fluorierung von Aromaten durch Erhitzen von Diazoniumtetrafluoroboraten;*** ***verwendet man ein Diazoniumsalz ohne Fluor und erhitzt in H_2O oder ROH, so bilden sich Phenole (Phenolverkochung) bzw. Arylether)***	
Schiff-Base ***(Bez. für gut krist., beständige Kondensationsprod. aus Aldehyden od. a. Carbonyl-Verb. u. prim. Aminen; Azomethine, im Fall von R^3=C_6H_5 auch Anile)***	

Schmidt-Reaktion

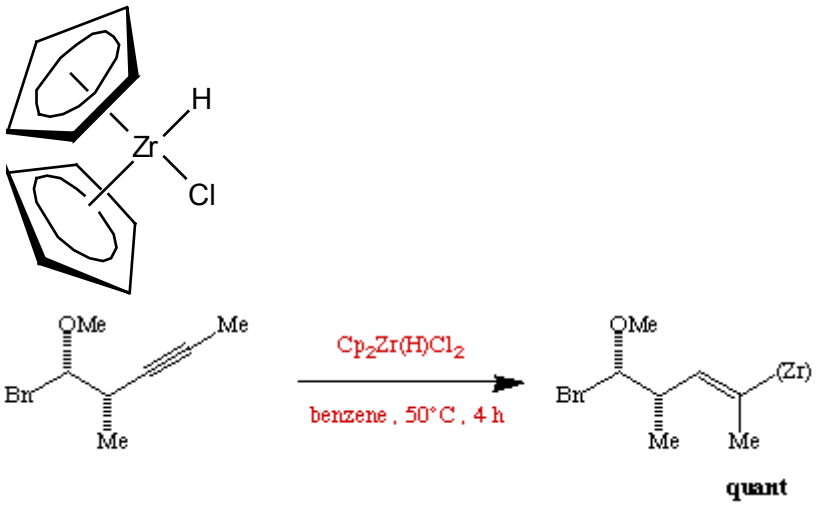
(Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure in in Ggw. starker Mineralsäuren zu Stickstoff-Verb.; aus Carbonsäuren entstehen Amine, aus Aldehyden Nitrile u. aus Ketonen Säureamide; ähnlich der Curtius- u. Beckmann-Umlagerung; bei Aryl-alkyl-ketonen wandert im allg. der Aryl-Rest; cycl. Ketone ergeben Lactame)



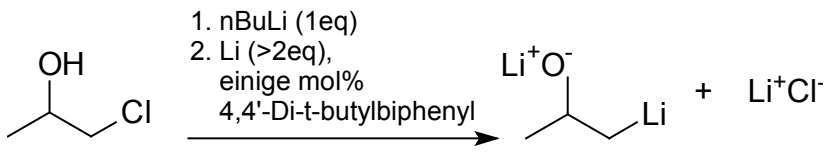
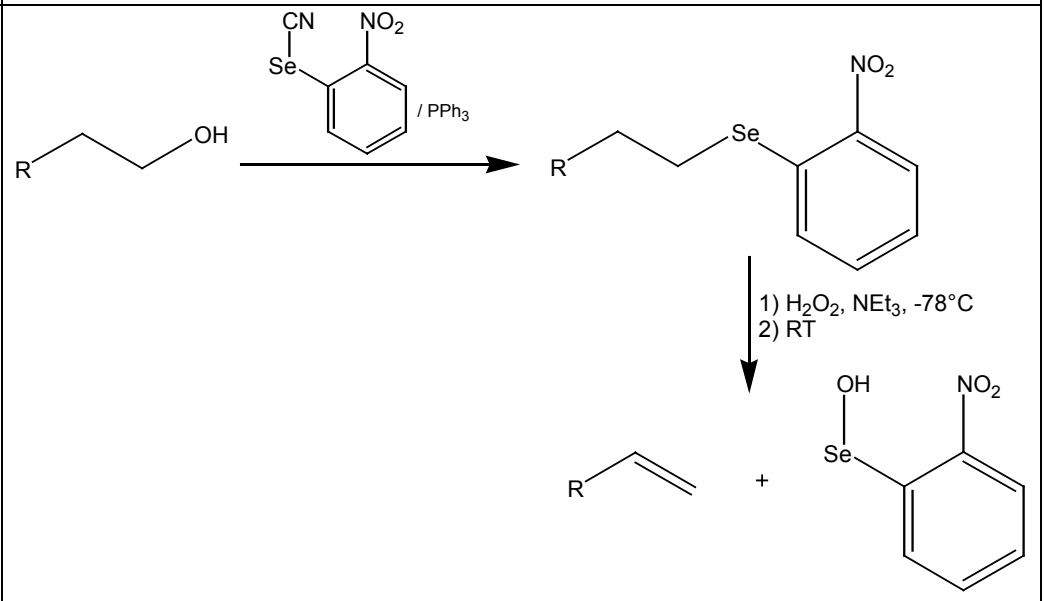
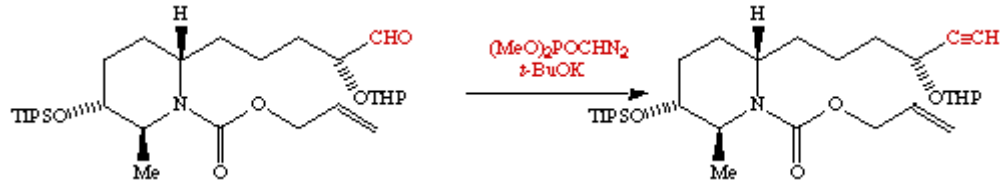
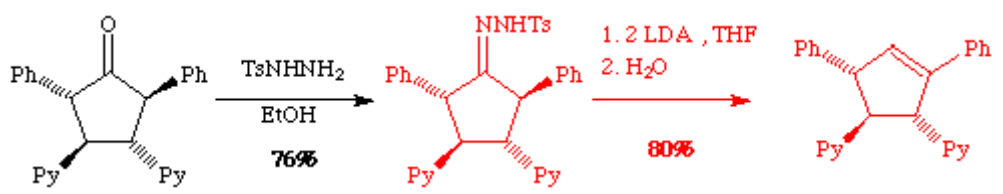
91%

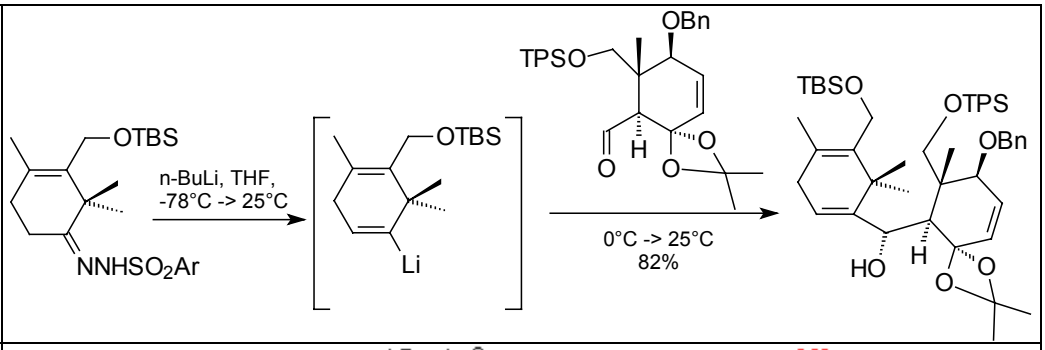
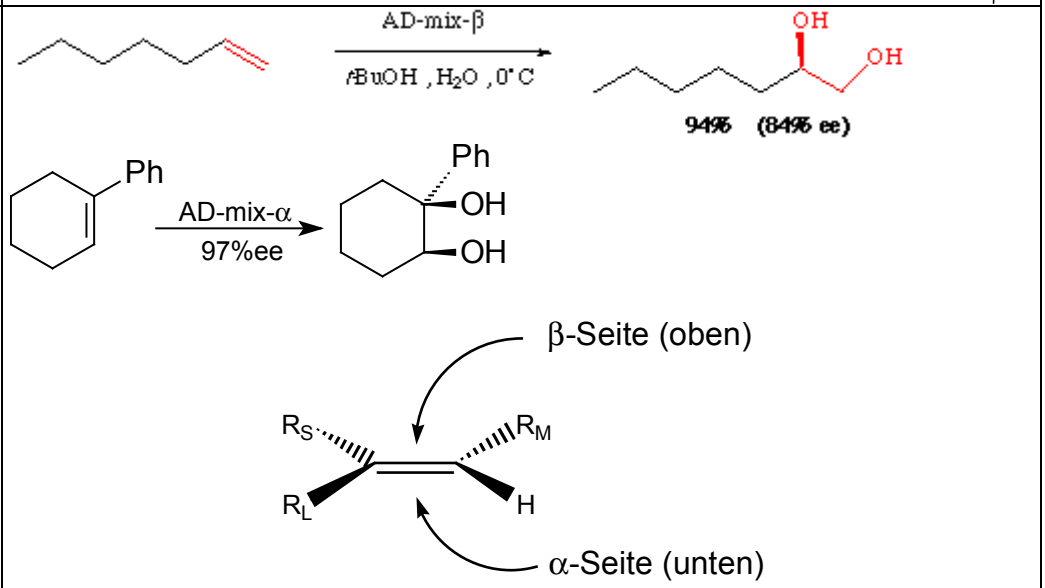
Schwartz-Reagenz

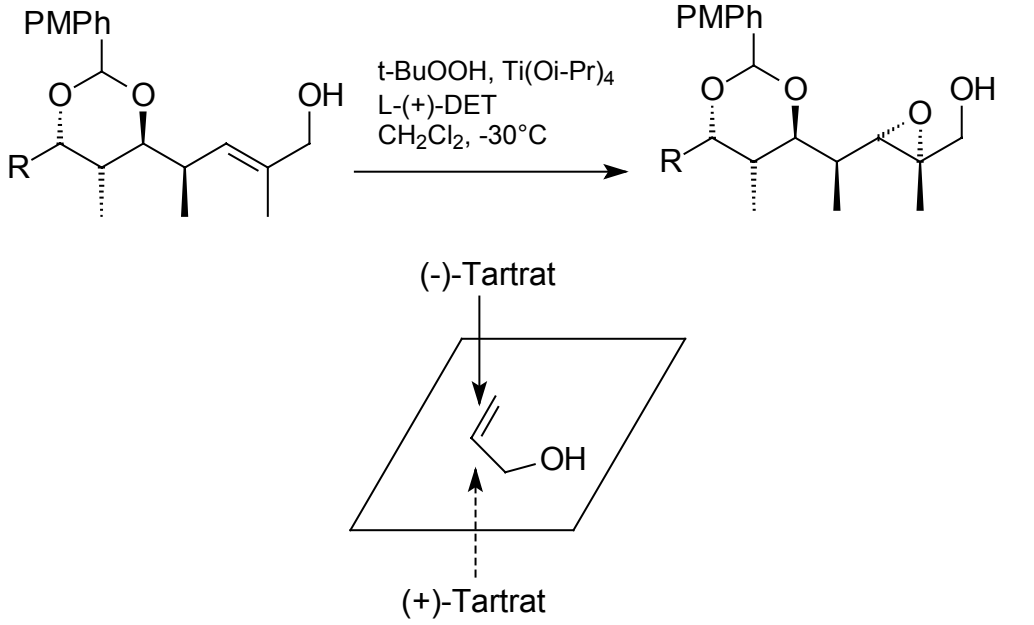
(Bis(η^5-cyclopentadienyl)hydridozirconchlorid; wird in der org. Synth. zur Hydrozirconierung verwendet , da es sich leicht an die olefin. Doppelbindung anlagert; die Zr-org. Verb. lassen sich ähnlich der Hydroborierung, Hydrosilylierung u. Hydroaluminierung durch Umsetzung mit Elektrophilen (I_2 etc.) in org. Verb. mit neuen funktionellen Gruppen spalten; syn-Addition an Mehrfachbindungen)



quant

Screttas-Yus-Verfahren ***(Reduktive Lithiierung von Alkylchloriden)***	
Selenoxidpyrolyse ***(Thermische Zersetzung von Alkylarylselen-oxiden zu einem Olefin und einer Arylseleninsäure; eine der mildesten Methoden zur Einführung von C=C-Doppelbind. durch β-Elim.; syn-Elim.)***	 (z.B. Dehydratisierung primärer Alkohole)
Seyferth-Gilbert-Homologisierung ***(Seyferth-Verfahren)*** ***(Transformation eines Aldehyds in ein Alkin; zuerst Horner-W.-E.-R. mit $(RO)_2P(O)CHN_2$ zu einer Diazoverb., dann N_2-Abspalt. u. [1,2]-Umlagerung des entstehenden Vinylcarbens; vgl. Corey-Fuchs-R.)***	
Shapiro-Reaktion ***(Reaktion zwischen einer Vinyllithium-verbindung (aus Tosylhydrazonen) und einem Elektrophil (Aldehyd-C, H^+ etc.); Umpolung; evtl. C-C-Knüpfung)***	

<table>
<tr>
<td></td>
<td> 
</td>
</tr>
<tr>
<td>Sharpless-Asymmetrische-Dihydroxylierung
(Asymmetrische Varianten der cis-Dihydroxylierung mit OsO_4; zusätzlicher chiraler Ligand an OsO_4; Zweiphasensystem; Reagenzienmischungen käuflich: AD-mix-α und AD-mix-β)</td>
<td> 

(Merkschema für Selektivitäten)</td>
</tr>
<tr>
<td>Sharpless-Epoxidierung
(Asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen mit tert-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Titan(IV)-isopropylat und (+)-L- bzw. (-)-D-Diethyltartrat (DET) od. (+)/(-)-Diisopropyltartrat (DIPT); Selektivität über einfaches Schema vorhersagbar (s. Bild))</td>
<td> 
</td>
</tr>
</table>

Simmons-Smith-Reaktion

(Synthese von Cyclopropanen, i.a. mit CH_2I_2 und Zn(Cu); carbenoide Reakt., d.h. kein Auftreten freier Carbene)

(<u>Asymmetrische Varianten:</u>

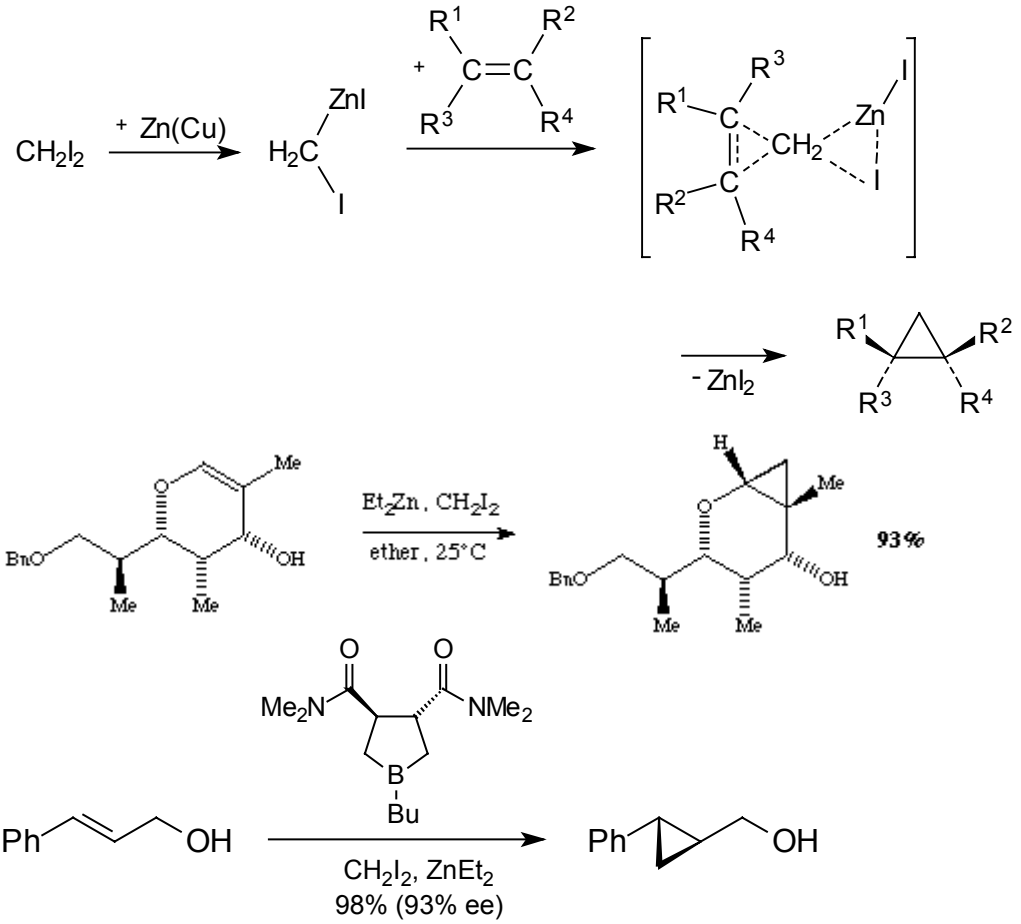
heterogene Reakt. mit Zn(Cu) ersetzt durch homogene Reagenzien + chirale Reagenzien

Furukawa: Diiodmethan und Diethylzink

Sawada: Diiodmethan und Ethylzinkiodid

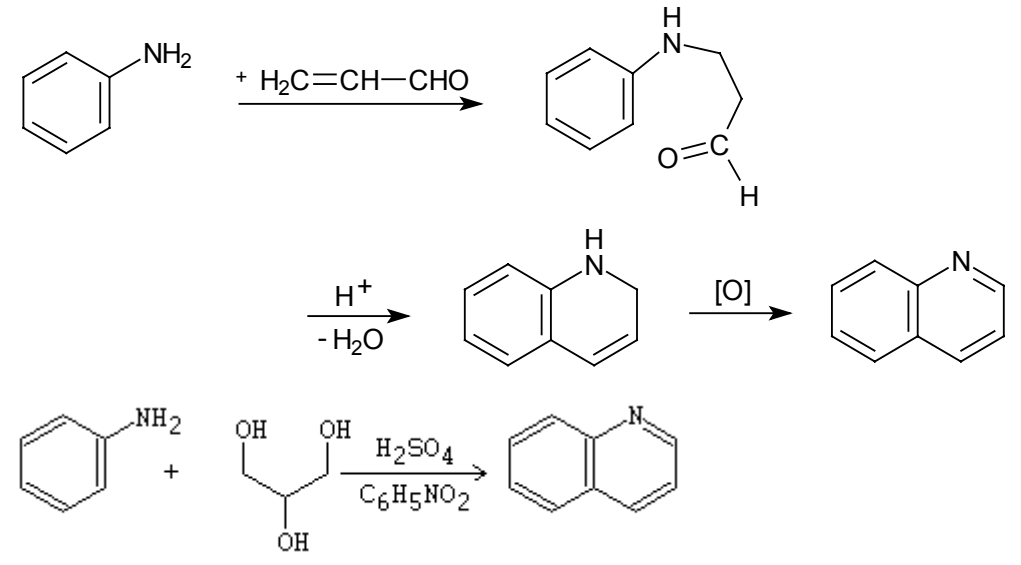
<u>Charette-Cyclopropanierung:</u>

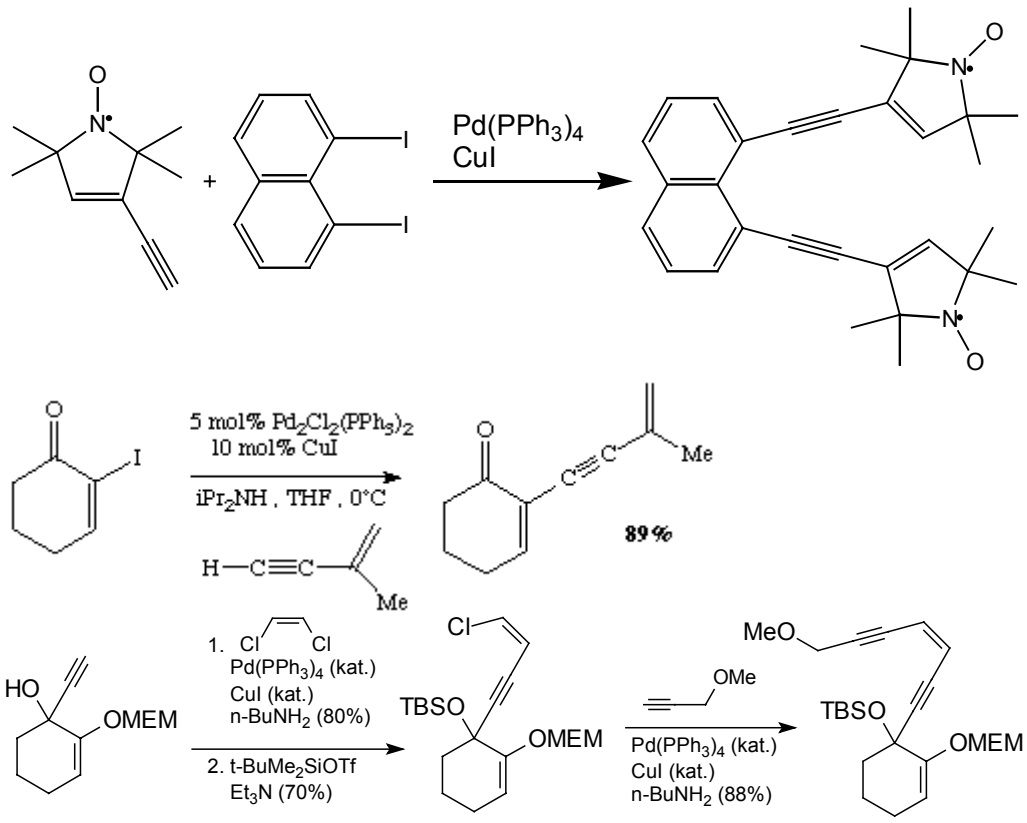
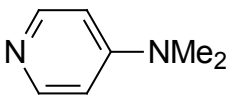
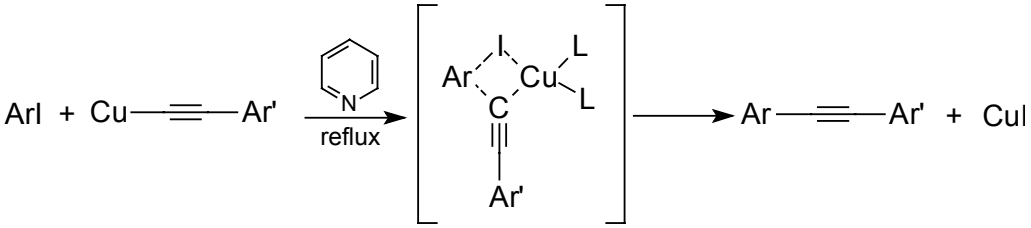
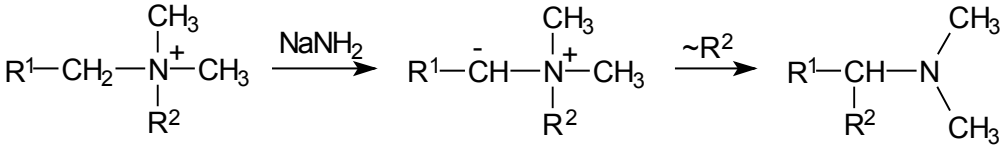
Diiodmethan, Diethylzink und chiraler Borsäureester (stöch.))

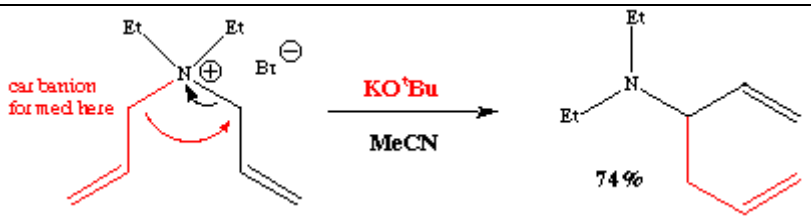
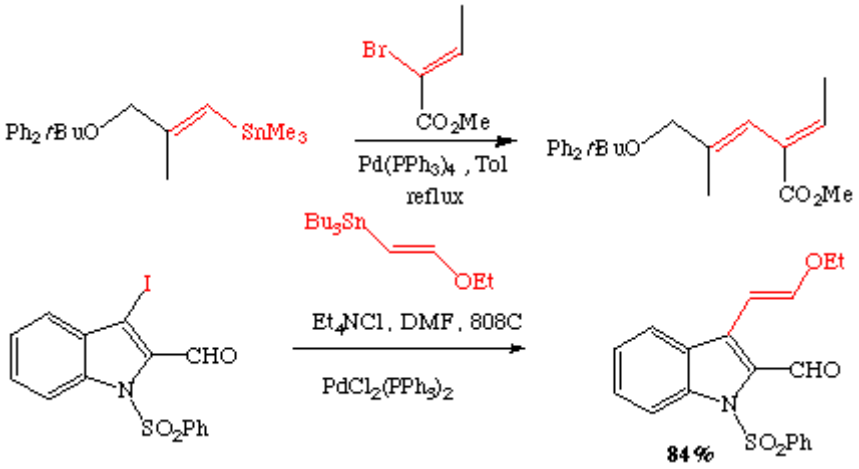
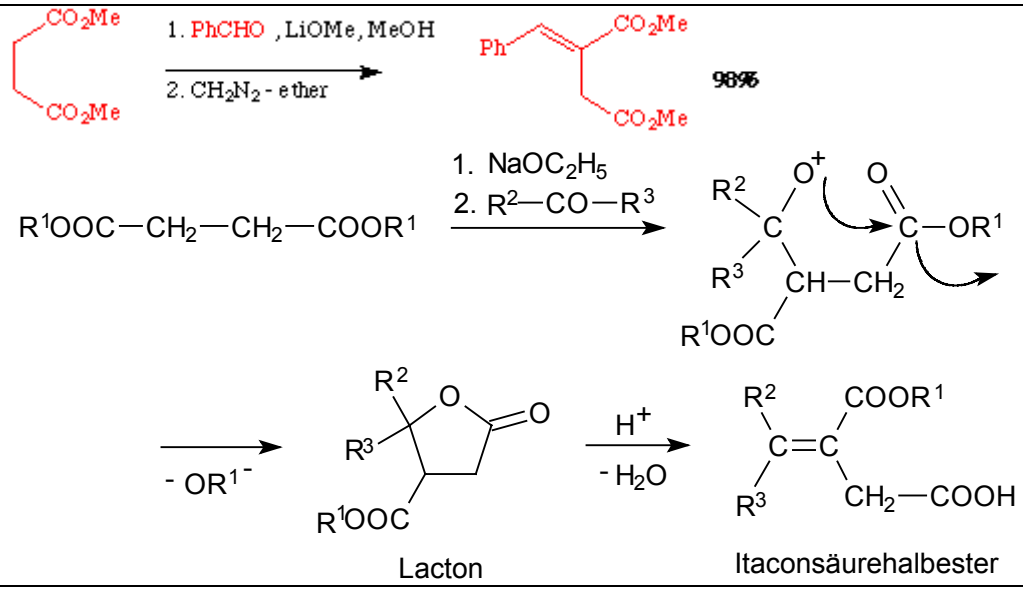


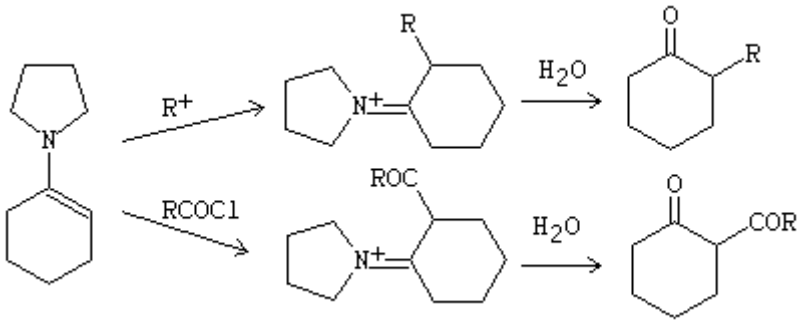
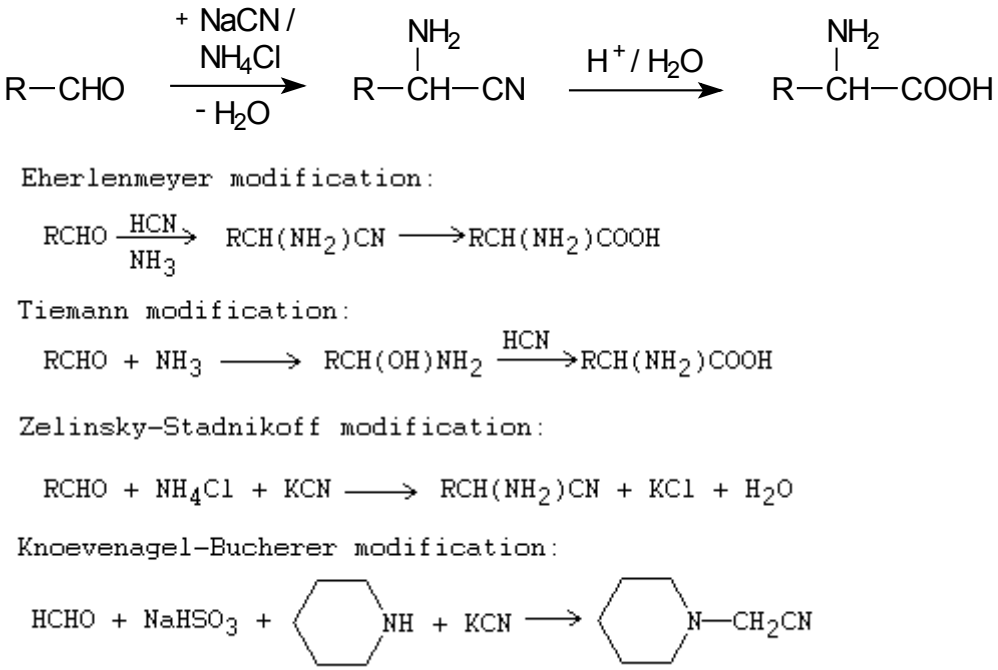
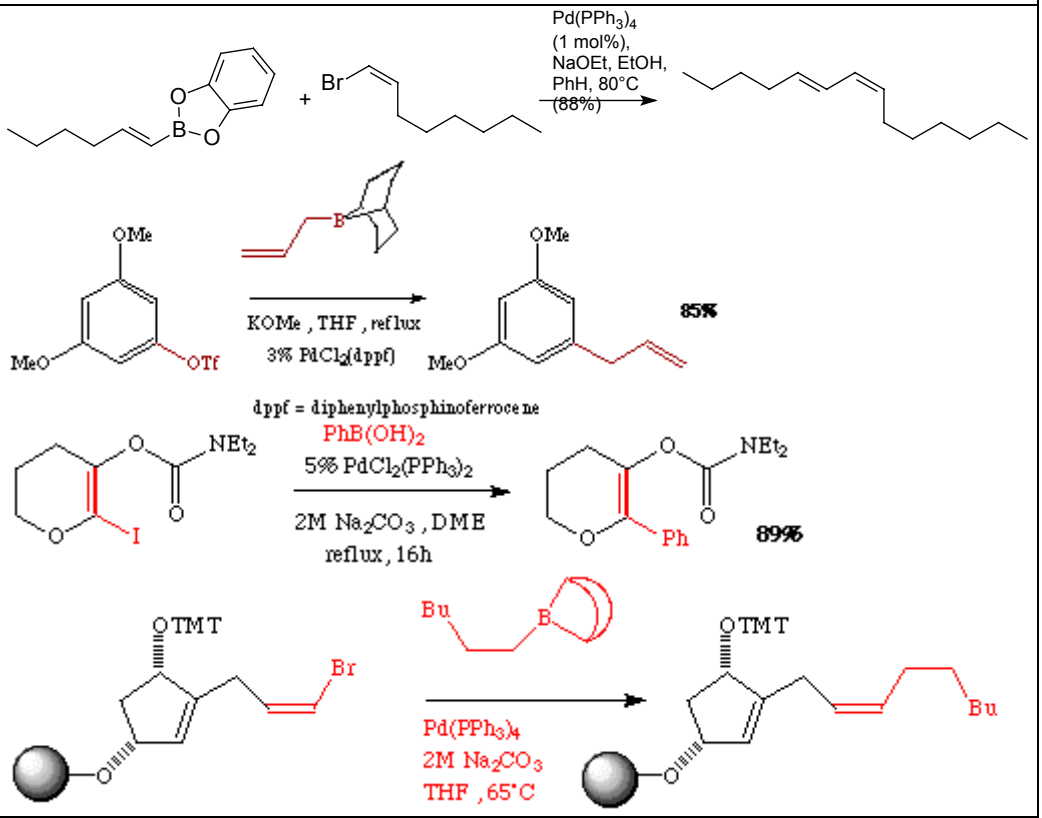
Skraup-Chinolinsynthese

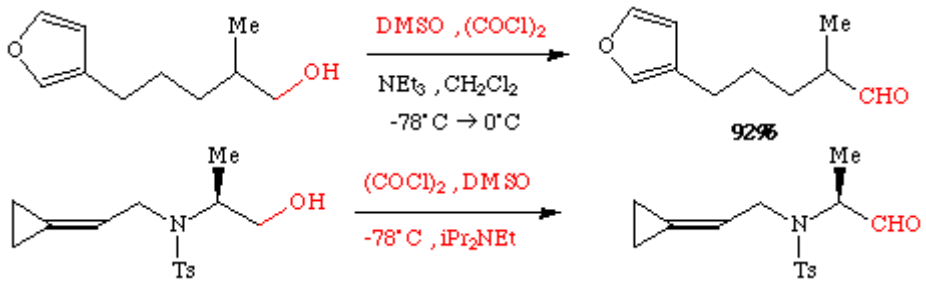
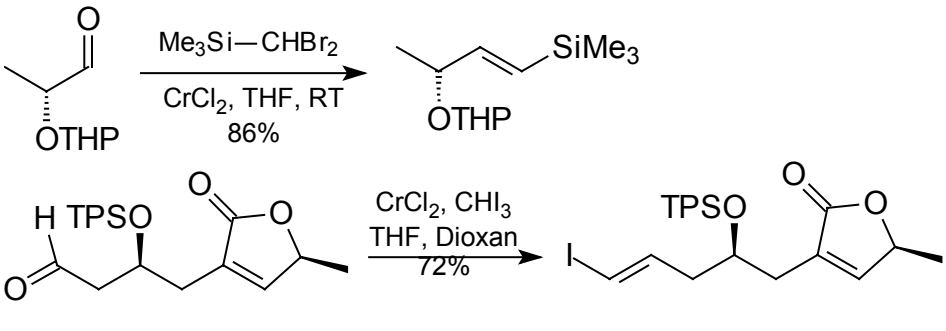
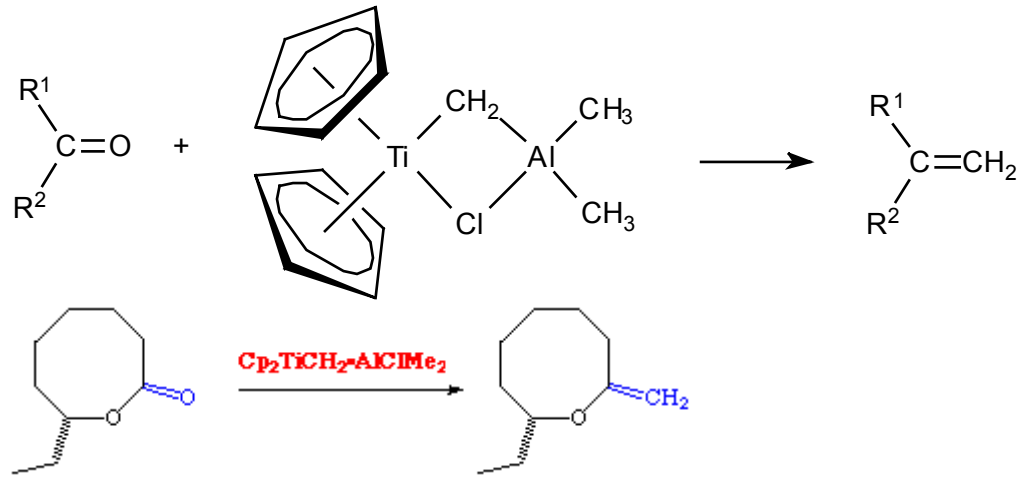
(Chinoline durch Reaktion von in 2-Stellung unsubstituierten aromat. Aminen mit Glycerin u. einem Oxid.-Mittel (z.B. Nitrobenzol, Arsenpentoxid, Fe_2O_3, Pikrinsäure) in konz. Schwefelsäure; Anlagerung des Anilins an das aus Glycerin durch Wasserabspaltung entstandene Acrolein zu einer Dihydrochinolin-Verb., dann Dehydrierung (m. Ox.-Mittel) zum Chinolin-Deriv.)



Sonogashira-Kupplung ***(C-C-Bindungskupplung zwischen einem sp- und einem sp^2-Kohlenstoff; Aryl-, Alkenyl- od. Pyridylhalogenide reagieren (mit kat. $(Ph_3P)_2PdCl_2$ und kat. CuI) mit terminalen Alkinen; ähnlich der Stephens-Castro-Kupplung, aber mildere Bed.)*** ***(Bei Verwendung von Triflaten anstatt von Halogeniden, wird die Reaktion auch <u>Cacchi-Kupplung</u> genannt.)***	
Steglich-Base (-Katalysator) ***(4-Dimethylaminopyridin, DMAP; Verwendung zur nucleophilen Katalyse bei der Carbonsäureaktivierung)***	
Stephens-Castro-Kupplung ***(Kupplung von Aryliodiden (od. Alkenyliodiden) und Cu(I)-acetyliden in reflux. Pyridin; Vorreiterreakt. zur Sonogashira-Kupplung)***	
Stevens-Umlagerung ***(Basenkatalysierte Umlagerung quartärer***	

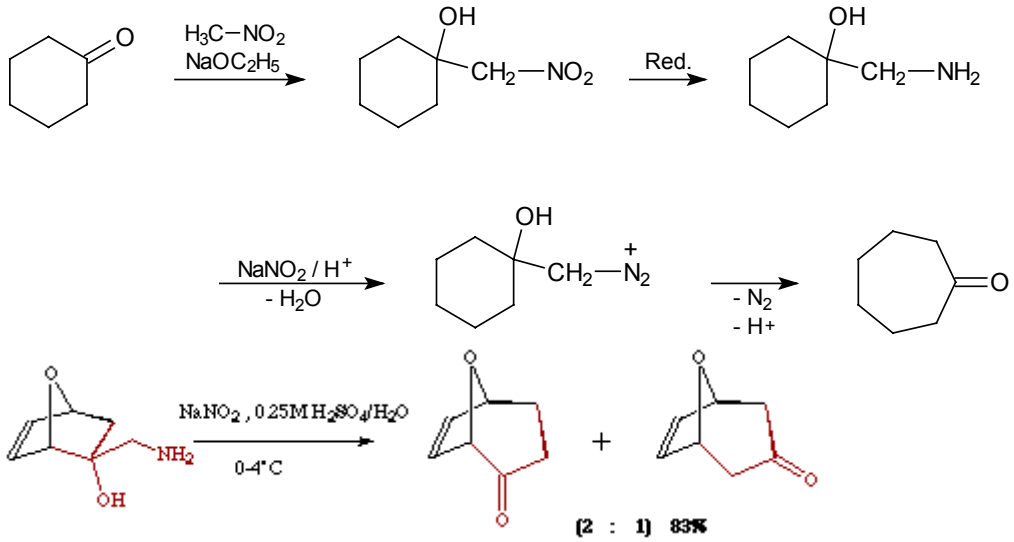
Ammonium-Salze mit einer aktivierten Methylen-Gruppe unter Wanderung einer Alkylgruppe zu tert. Aminen; aktivierende Reste R^1: Acyl- u. Alkoxycarbonyl-Rest, wanderungsfähige Gruppen R^2 z.B. Allyl-, Benzyl- od. Phenyl-Rest)	
Stille-Kupplung ***(Pd-katalysierte Kreuzkupplung zwischen organischen Elektrophilen (Alkenyl-, Arylhalogenide od. –triflate) und Organostannanen (Alkenyl-, Arylstannane); milde Bed. und Toleranz vieler funkt. Gruppen (COOR, CN, OH, CHO) in beiden Kupplungspartnern; in Gegenwart von CO werden die Reaktanden über eine Carbonylfkt. verbunden RC(O)R')***	
Stobbe-Kondensation ***(Der Claisen-Kondensation verwandte Synthese, die zu Alkylidenbernsteinsäureestern (Itaconsäure-Halbester) führt; Ausgangsprod. sind Aldehyde od. Ketone u. Bernsteinsäurediester)***	

Stork-Enamin-Reaktion ***(Alkylierung von Enaminen; Acylierung auch möglich)***	
Strecker-Synthese ***(α-Aminosäuren aus Aldehyden, Ammoniak und Cyanwasserstoff)***	
Suzuki-Kupplung ***(Pd-katalysierte Kreuzkupplung zwischen einer 1-Alkenylbor-Verbindung (od. Aryl od. Allylborverb.) und einem Elektrophil (Alkenyl-, Aryl- od. Allylhalogenid od. -triflat); Verwendung einer 9-BBN-Alkylverb. (o.a. Alkylborverb.) als Nucleophil mögl.; Kombination der regiospezifischen Hydroborierung und der oxidativen Addition von C-Het-Bindungen an Pd(0); speziell nützlich zur Synthese konjugierter Diene hoher ste-***	

reoisomerer Reinheit)	
Swern-Oxidation ***(Swern-Reagenz: Dimethylsulfoxid (DMSO), Oxalylchlorid ClC(O)C(O)Cl, NEt_3; prim. Alkohole zu Aldehyden und sek. Alkohole zu Ketonen; DMSO-Aktivierung auch mit SO_3, DCC, Ac_2O od. TFAA mögl.)***	
Takai-Reaktion ***(trans-Doppelbindungen aus Aldehyden und geminalen Dihalogeniden in Gegenwart von Cr(II)-chlorid; Cr-vermittelte Wittig-Reakt.; geeignet zur Darstellung von Vinylsilanen)***	
Tebbe-Reagenz ***(Tebbe-Grubbs-Reagentien)*** ***(Methylenierungsreagentien mit deren Hilfe Carbonyl-Verb. (wie bei Wittig-R. u. Varianten) in terminale Alkene überführt werden können; Komplexe des Titanocendichlorids mit Trimethylaluminium; besitzen für die Methylenierung von ster. anspruchsvollen Ketonen od. auch Carbonsäureestern gegenüber der Wittig Reaktion beträchtliche Vorteile)***	

Tiffeneau-Demjanov-Umlagerung

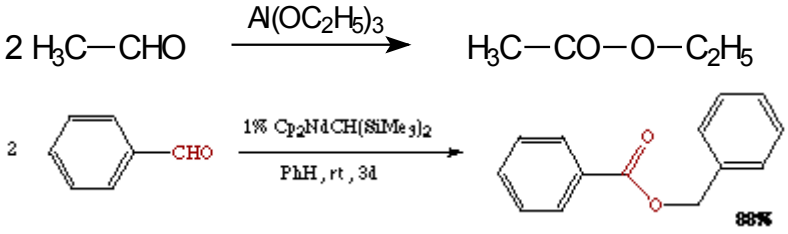
(Ringerweiterung von β-Aminoalkoholen; Nitrosierung von 1-Aminomethyl-cycloalkanolen führt über eine Carbokationen-Zwischenstufe zur Ringerweiterung u. zur Ausbldg. einer Carbonyl-Funktion; Semipinakol-Umlagerung)



Tishchenko-Reaktion

(Tischtschenko-Claisen-Reaktion)

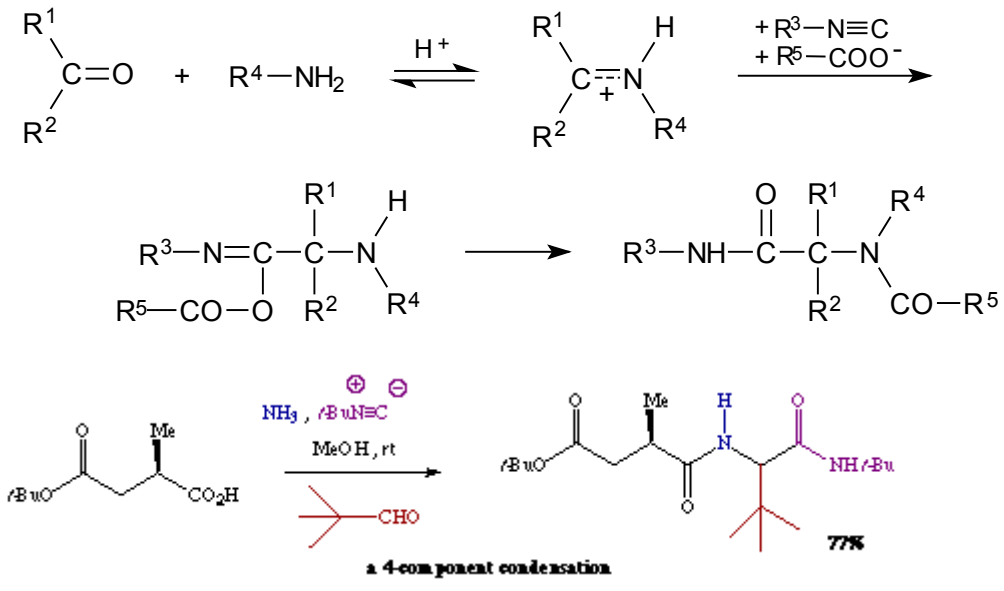
(Disproportionierung von Aldehyden ähnlich Cannizzaro-R.; man läßt hier aber statt Alkalien Natrium- od. Aluminiumalkoholat einwirken; es bilden sich Ester und aus Dialdehyden Lactone)



Ugi-Kondensation

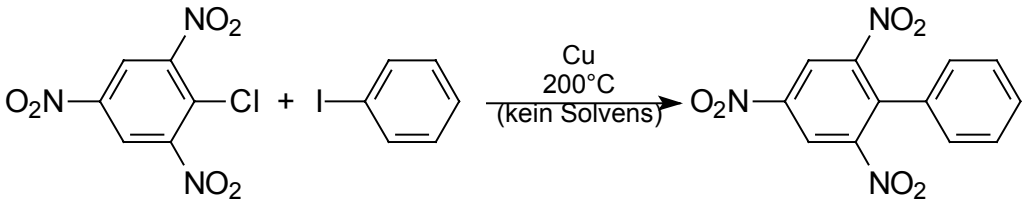
(Vier-Komponenten-Reaktion)

(Aus <u>Passerini-Reaktion</u> weiterentwickelte Reaktion, bei der ein Isonitril, eine Carbonsäure, ein Aldehyd od. Keton u. Ammoniak bzw. ein prim. Amin miteinander reagieren u. Bisamide entstehen; Ausbau zur Peptidsynthese möglich)



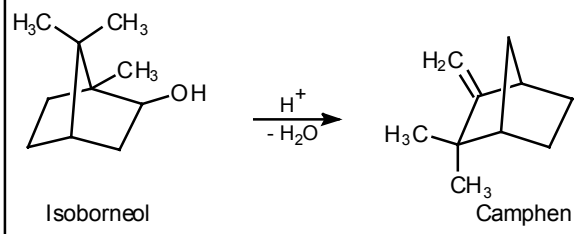
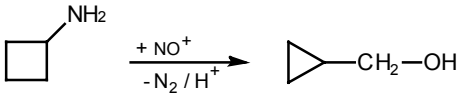
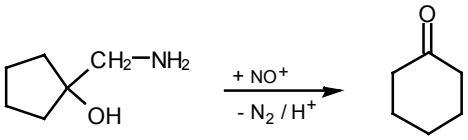
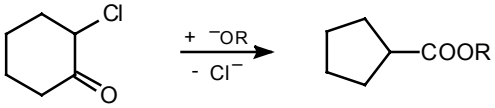
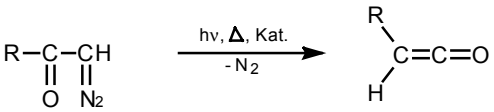
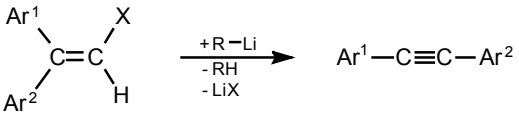
Ullmann-Reaktion

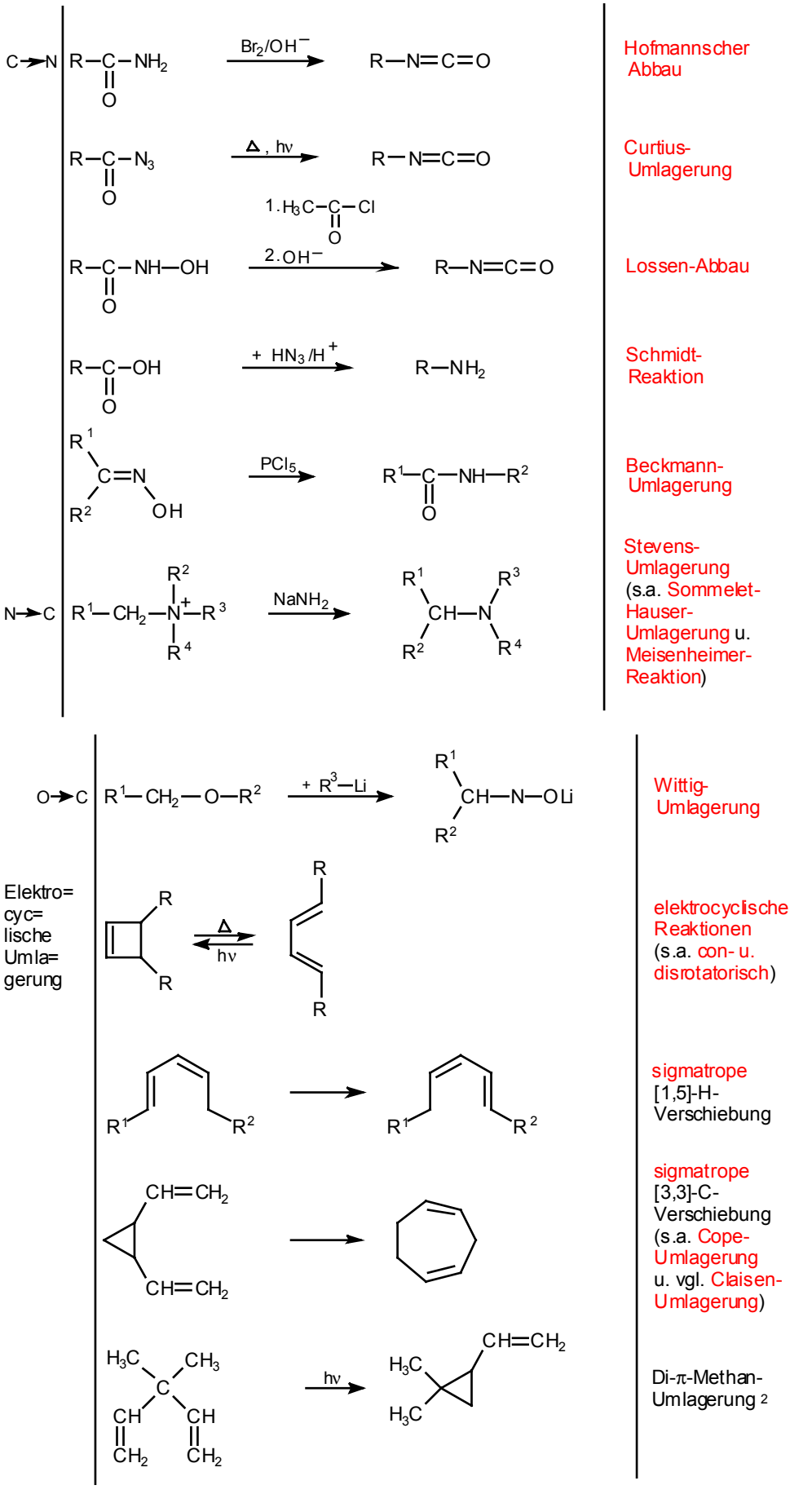
(C-C-Kupplung zw. Cu-Organyl u. Arylhalogenid; Biphenyl-Synthese unter Verwendung von Cu und Arylhalogeniden; auch gekreuzte Ullmann-Reakt. mögl (Bsp.), Ar-S_N-Reaktion)

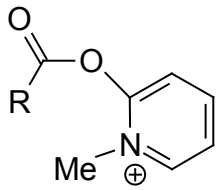
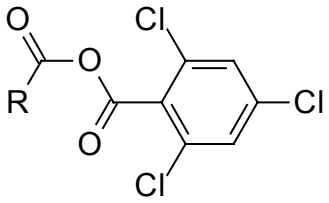
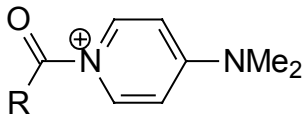
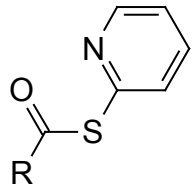


Umlagerungen

(tabellarische Übersicht über verschiedene Umlagerungen)

Typ	Beispiel	Name
1,2-Umlagerung C→C	 Isoborneol Camphen	Wagner-Meerwein-Umlagerung (s.a. Pinakol-Pinakolon-Umlagerung)
		Demjanow-Umlagerung[1]
		Tiffeneau-Demjanow-Umlagerung
		Favorskii-Umlagerung
		Wolff-Umlagerung
		Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

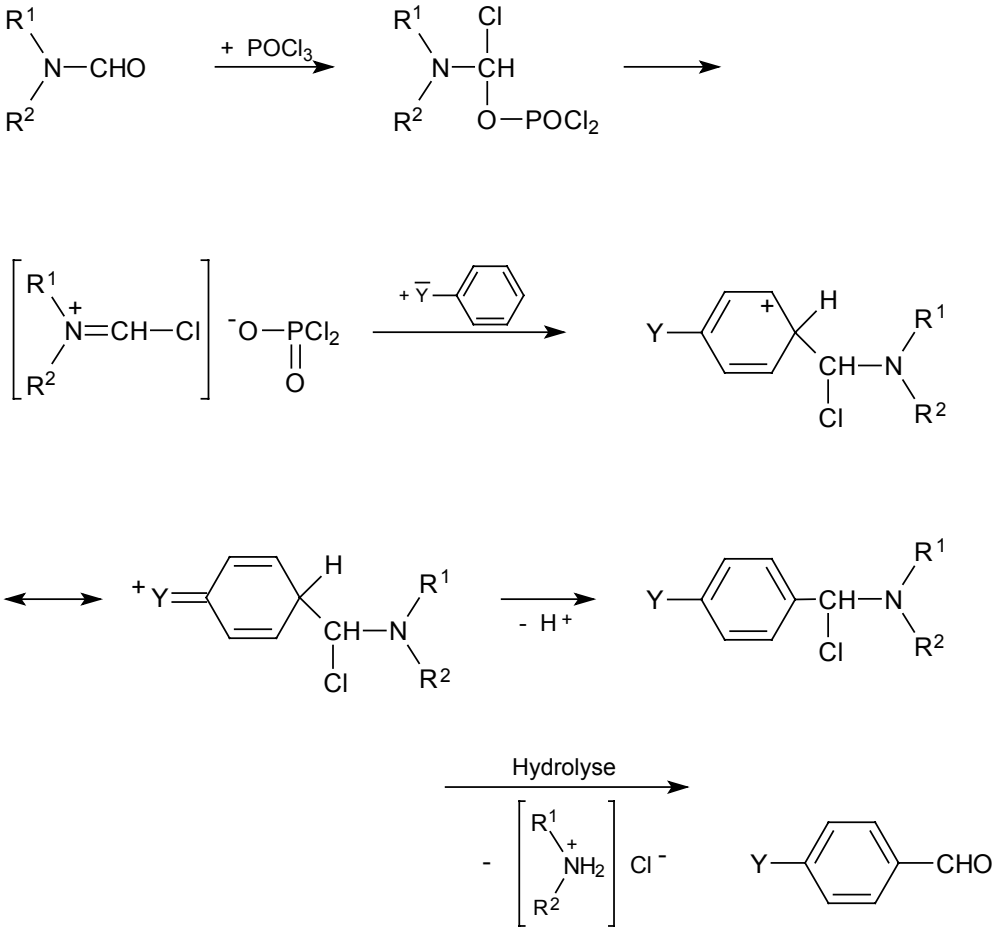

C→N
R–C(=O)–NH2
Br2/OH−
R–N=C=O
Hofmannscher Abbau
R–C(=O)–N3
Δ, hν
R–N=C=O
Curtius-Umlagerung
1. H3C–C(=O)–Cl
2. OH−
R–C(=O)–NH–OH
R–N=C=O
Lossen-Abbau
R–C(=O)–OH
+ HN3/H+
R–NH2
Schmidt-Reaktion
PCl5
Beckmann-Umlagerung
N→C
NaNH2
Stevens-Umlagerung (s.a. Sommelet-Hauser-Umlagerung u. Meisenheimer-Reaktion)
O→C
+ R3–Li
Wittig-Umlagerung
Elektro= cyc= lische Umla= gerung
Δ
hν
elektrocyclische Reaktionen (s.a. con- u. disrotatorisch)
sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung
CH=CH2
sigmatrope [3,3]-C-Verschiebung (s.a. Cope-Umlagerung u. vgl. Claisen-Umlagerung)
hν
Di-π-Methan-Umlagerung 2

Veresterung / Aktivierung / Makrolactonisierung nach Mukaiyama, Yamaguchi und Corey-Nicolau ***(Zur Veresterung / Lactonisierung werden aktivierte Carbonsäuren benötigt.)*** ***(Makrolactonisierungen nach: Yamaguchi, Corey-Nicolau, Mukaiyama; oft zusätzl. Verwendung des Verdünnungsprinzips nach Ziegler u. Ruggli; s.a. Mitsunobu-Reaktion)***	***Aktivierung:*** ***<u>Mukaiyama</u>: mit N-Methyl-2-chlorpyridiniumiodid als Pyridiniumsalz***  ***<u>Yamaguchi</u>: mit Trichlorbenzoesäurechlorid als gemischtes Anhydrid***  ***Zugabe von Steglich-Base erhöht teilweise die Reaktivität bei den Makrolactonisierungen (<u>nucleophile Katalyse</u>)***  ***<u>Corey-Nicolau-Doppelaktivierung</u>: mit 2,2'-Dipyridyldisulfid (nach Mukaiyama) als Thio(pyridyl)ester***  ***<u>weitere Methoden:</u> mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Acylisoharnstoff***

Vilsmeier-Formylierung

(Vilsmeier-Haack)

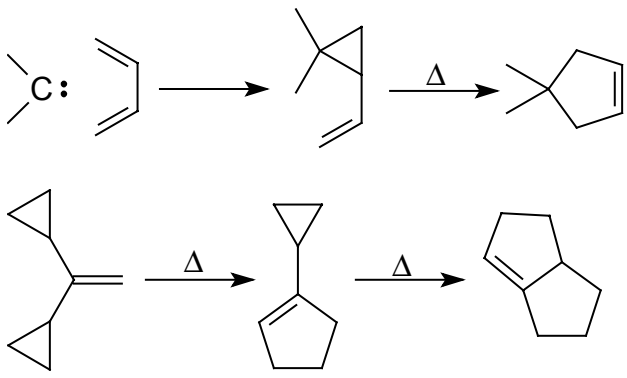
(Formylierung von aktivierten aromat. Verb.; als Formylierungsreagentien dienen N,N-disubstituierte Formamide (z.B. DMF) in Ggw. von Phosphoroxidchlorid ($POCl_3$) od. Phosgen)

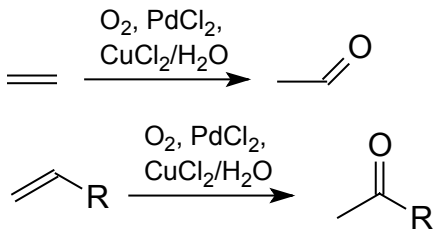
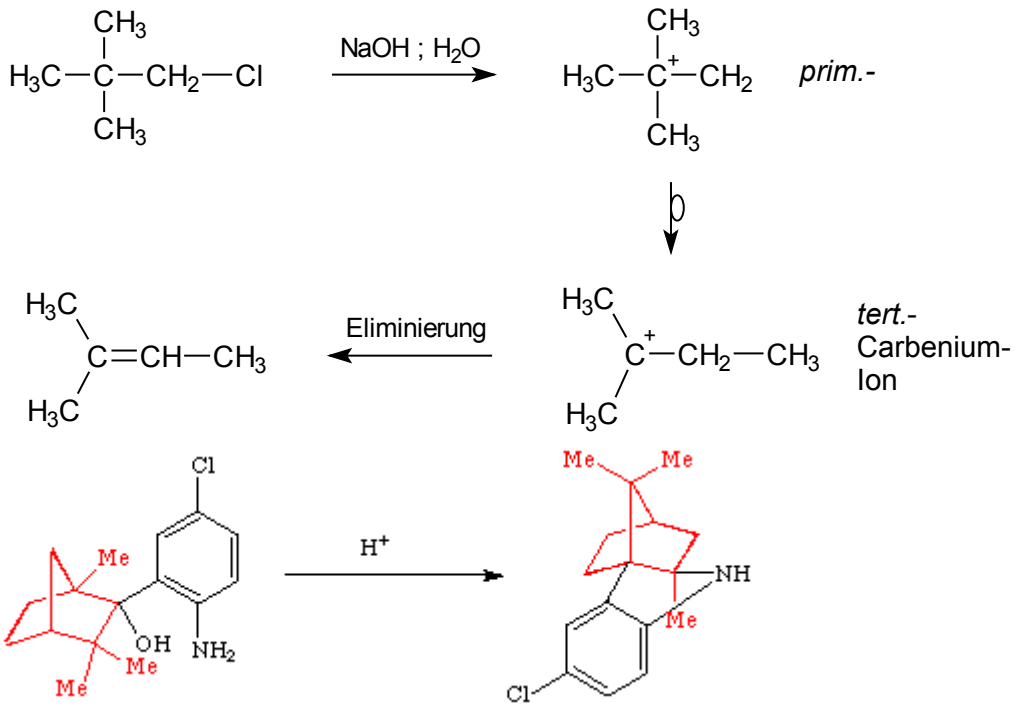
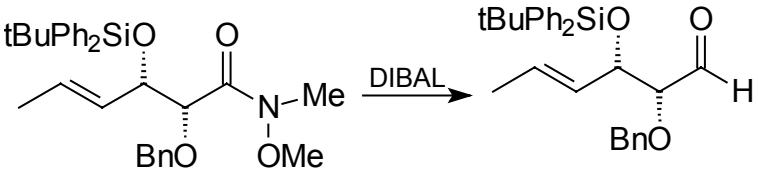


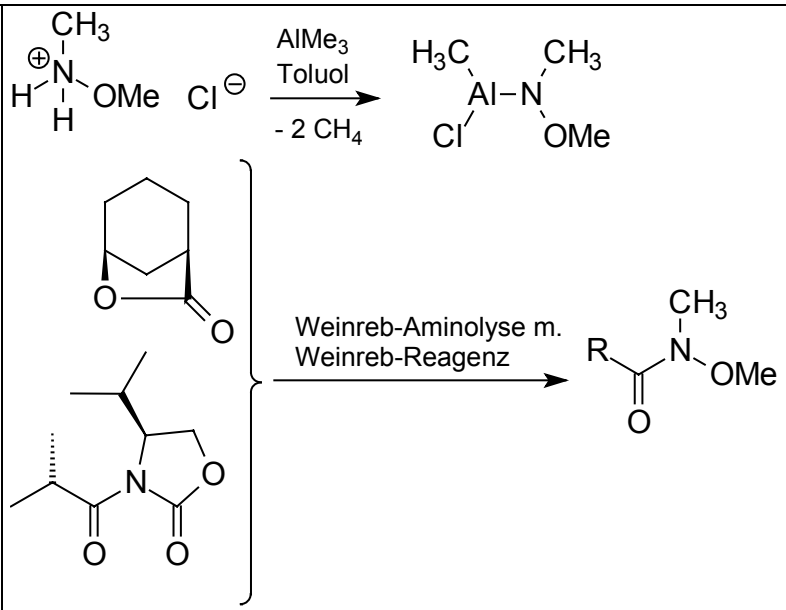
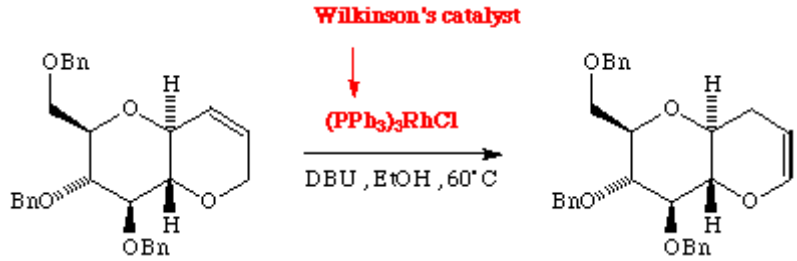
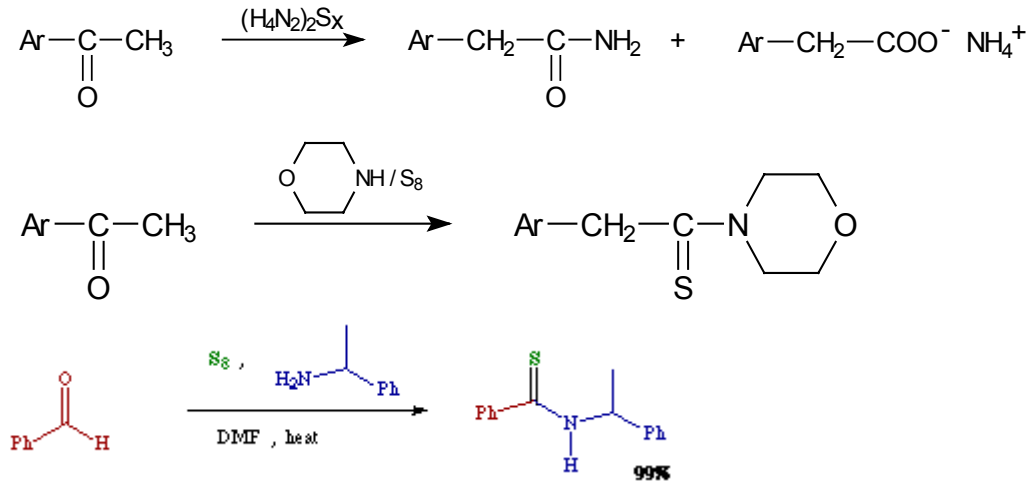
Y = Elektronen-liefernder Substituent (z.B. OR, NR_2)

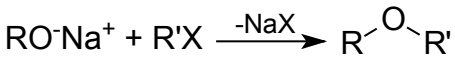
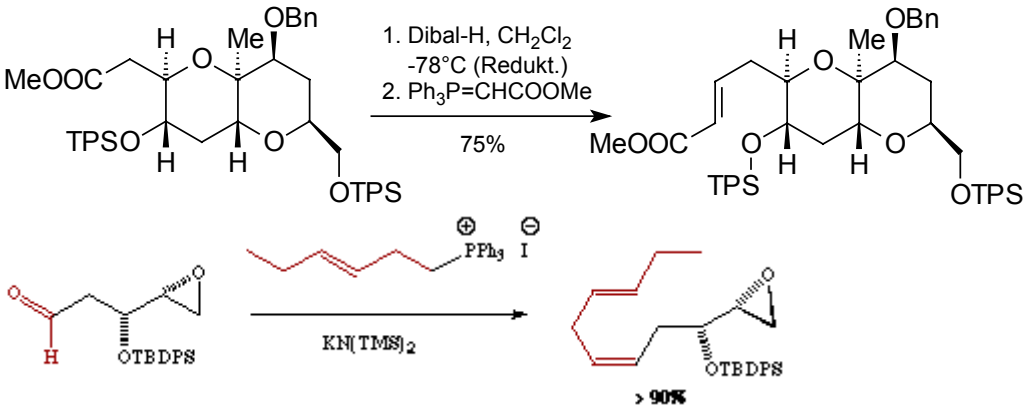
Vinylcyclopropan-Umlagerung

(thermische Umlagerung von Vinylcyclopropanen zu Cyclopentenen; bedeutend für die Cyclopenten-Synthese; Darstellung der Vinylcylopropane durch 1,2-Addition eines Carbens an eine Doppelbindung eines 1,3-Diens oder über die Di-π-Methan-Umlagerung)



Wacker-Verfahren ***(Pd/Cu-katalysierte Oxidation von Olefinen zu Carbonylverbindungen; techn. je nach Lösungsmittel zur Herstellung von Acetaldehyd (H_2O), Vinylacetat (Essigsre.), Vinylether (Alkohol) u. Vinylchlorid (inerte, nicht-wäßr.) aus Ethen)***	
Wagner-Meerwein-Umlagerung ***(Nucleophile Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts über Carbokationen; tritt bes. leicht in Ggw. von Lewis-Säuren in polaren Lösungsmitteln ein; [1,2]-Umlagerung von H-Atomen od. KW-Resten in Carbokationen; Bsp. für die Reaktion z.B. die Neopentyl-Umlagerung, die Pinakol-Pinakolon- u. die Retropinakolon-Umlagerungen)***	
Weinreb-Amide ***(Amide mit dem Strukturelem. -N(OMe)Me; sie stellen aktivierte Amide dar, die leicht mit metallorg. Reag. umgesetzt werden können; Darst. aus Carbonsäuren mit $ClCO_2iBu$ / NEt_3 und $H_2N(Me)OMe^+Cl^-$ bzw. aus Säurechloriden mit $H_2N(Me)OMe^+Cl^-$ / Py)***	 **Bsp.:** -N(Me)OMe ist **schlechte Abgangsgruppe**, d.h. z.B. bei **Reduktion eines Weinreb-Amids mit DIBAL** kann sie aus Tetraederintermediat nicht eliminiert werden, es entsteht zunächst kein reaktiver Aldehyd und die Reaktion bleibt auf der Stufe des Tetraederintermediats stehen, erst bei der Aufarb. zerfällt Halbaminal zu Aldehyd und man kann so Carbonsäuren selektiv nur bis zum **Aldehyd** reduzieren

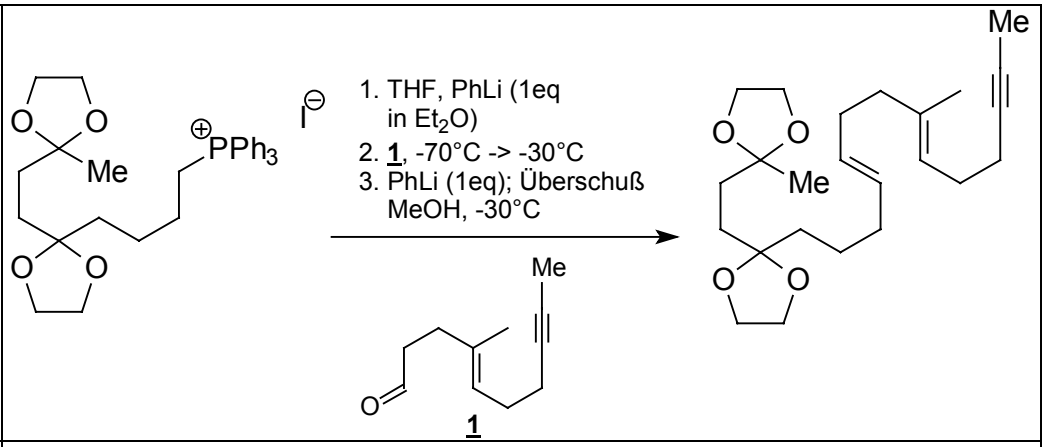
Weinreb-Reagenz ***($H_3C(Cl)Al-N(Me)OMe$, Reagenz zur Darstellung von Weinreb-Amiden aus Lactonen u. a. auch weniger aktivierten Carbonsäurederivaten)***	
Wilkinson-Katalysator ***(Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I); Verw. als Katalysator im homogenen Syst. für Hydrierungen, Hydroformylierungen u.a. Reaktionen; z.B. selektive Hydrierung einer zweifach subst. Doppelbind. neben einer dreifach subst. Doppelbind.)***	
Willgerodt-Kindler-Reaktion (S_8) ***(Willgerodt-Reaktion (Polysulfid))*** ***(Umwandlung von Ketonen, insbes. subst. Alkylarylketonen, in Säureamide von gleicher Kohlenstoff-Zahl u./od. den Ammonium-Salzen der entsprechenden Carbonsäure durch Erwärmen mit wäss. Ammoniumpolysulfid;***	

W.-Kindler-R. analog: führt beim Erhitzen der Ketone mit prim. od. sek. Aminen u. Schwefel zu Thioamiden)	
Williamson-Ethersynthese ***(Asymmetrische Ether aus Alkoholaten und Alkylhalogeniden)***	
Wittig-Horner-Reaktion ***(Kondensierende Olefinsynthese aus einem metallierten Diphenylalkylphosphanoxid $Ph_2P(O)$-CHR^-M^+ und Aldehyden)***	*(Bsp. ähnlich Horner-Wadsworth-Emmons-Reakt.)*
Wittig-Olefinierung ***(Olefine aus Phosphonium-Yliden und Carbonylverbindungen, stabiles Ylid (COOR-Rest): trans-selektiv;*** ***<u>„salzfrei"-Variante</u>: Ylid wird mit nicht-lithiumhaltiger Base ($NaNH_2$, KOtert-Bu, KHMDS) hergestellt, aus labilen Yliden (Alkyl-Rest) erhält man stereoselektiv cis-Olefine)***	

Wittig-Olefinierung

(Schlosser-Variante)

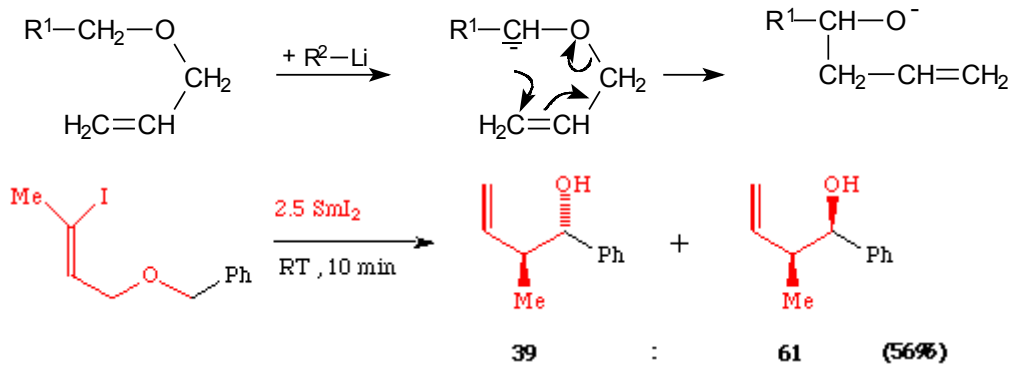
(trans-Olefine aus der Reaktion von nicht-stabilisierten (labilen) Yliden und Aldehyden)



Wittig-Umlagerung

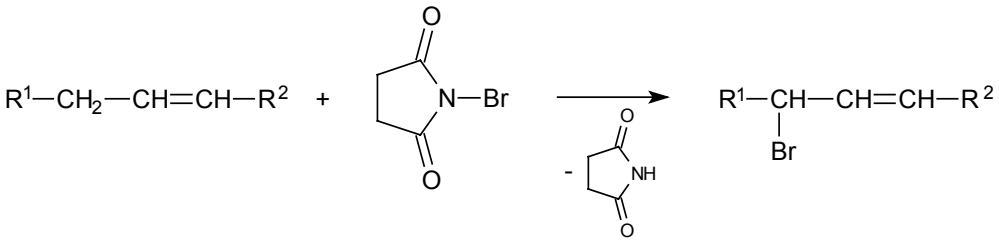
(Umlagerung von Ethern zu Alkoholen (über Metallierung in α-Stellung); bei der [2,3]-sigmatropen Variante (bei Allylethern) lagert ein Allyloxy-Carbanion in ein Homoallylalkoholat um)

(2. Bsp.: SmI_2-induzierte Variante anstatt basenin-duziert)



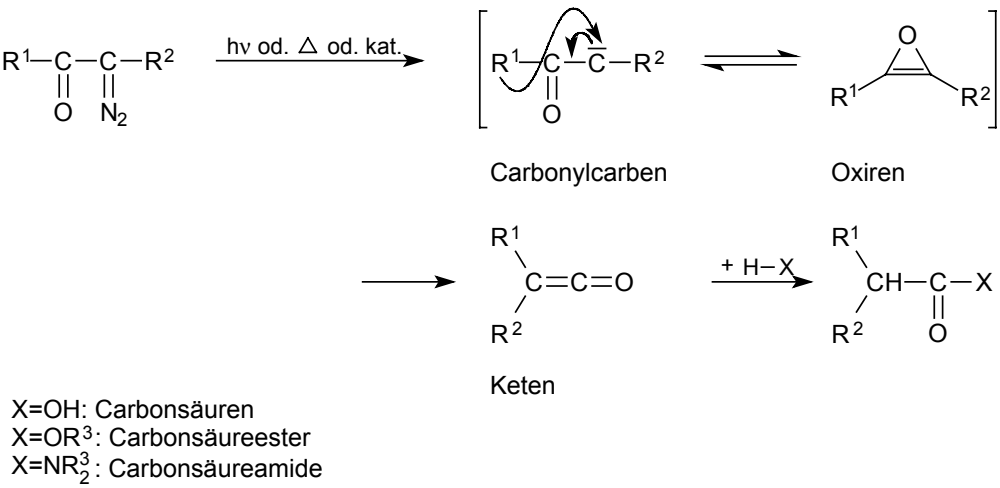
Wohl-Ziegler-Bromierung

(Bromierung in Allyl-position mit N-Brom-succinimid und kat. AIBN; man setzt Olefine od. Verb. mit aktivierten Methylen-Gruppen bei höherer Temp. mit N-Brom-succinimid um, wobei Subst. in Allyl- bzw. α-Stellung zur aktivieren-den Gruppe (Carbonyl-Gruppe, Phenyl-Rest etc.) eintritt)



Wolff-Umlagerung

(Ketene aus α-Diazoketonen; Reaktion, in deren Verlauf α-Diazocarbonyl-Verbindungen (Darst. z.B. durch Diazotierung aus Aminoverb.) nach Stickstoff-Verlust eine Gerüstumlagerung erleiden; N_2-Abspaltung bewirkt durch Katalyse von Ag, Cu, deren Ionen od. Edelmetall-Kat., durch Bestrahlen od. Erhitzen, wobei über Carbonylcarbene Ketene gebildet werden)

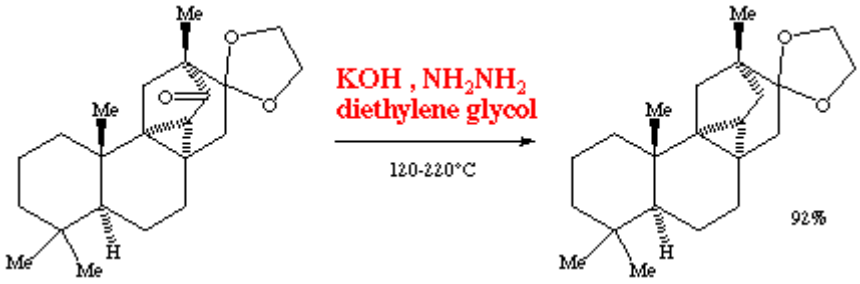


X=OH: Carbonsäuren
X=OR^3: Carbonsäureester
X=NR^3_2: Carbonsäureamide

Wolff-Kishner-Reduktion

(Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Kohlenwasserstoffen; Aldehyde u. Ketone werden mit Hydrazin in ihre Hydrazone überführt u. diese in Ggw. einer starken Base auf ca. 200°C erhitzt, worauf unter N_2-Abspaltung die KW gleicher C-Atomzahl entstehen)

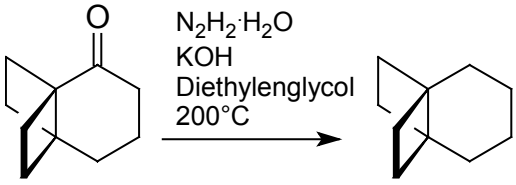
(Bsp. ist eher Huang-M.-V.)



Wolff-Kishner-Reduktion

(Huang-Minlon-Variante)

(Isolation der Hydrazone nicht mehr erforderlich; Behandlung des Ketons mit Hydrazinhydrat mit KOH in Diethylenglykol, 200°C; Eintopfreaktion)



Woodward-Hoffmann-Regeln

(Regeln, die Aussagen über den Verlauf von pericyclischen Reaktionen machen)

Auswahlregeln für m+n Cycloadditionen

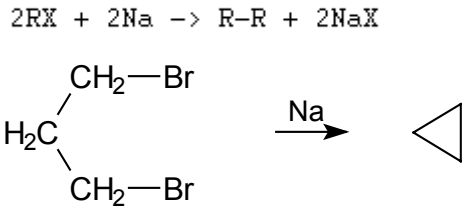
m+n	supra/supra	supra/antara	antara/antara
4n	verboten	erlaubt	verboten
4n+2	erlaubt	verboten	erlaubt

Regeln für elektrocyclische Reaktionen

π-Elektronen	**thermisch**	**photochemisch**
2	disrot	conrot
4	conrot	disrot
6	disrot	conrot
8	conrot	disrot

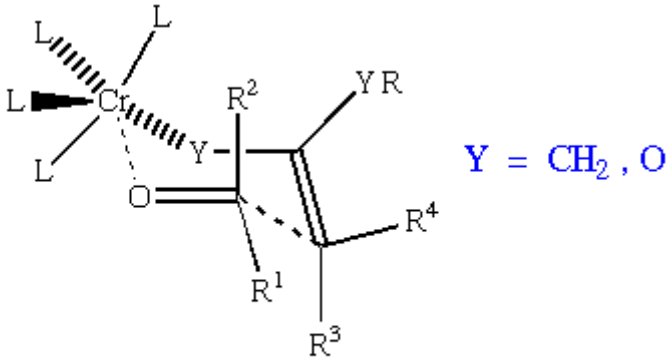
Wurtz-Reaktion

(Kupplung von Alkylhalogeniden über Na- org. Verb., die mit weiterem R-X reagiert; Synth. von Alkanen durch Dehalogenierung von Alkylhalogeniden mit metall. Na; Herst. symm. Alkane; meist schlechte Ausbeuten; nur Synth. kleiner Cyclen durch intramolek. Reakt. von präp. Bedeutung; auch mit anderen Metallen möglich (Zn, Fe, Cu, Li, Mg etc.))



Zimmerman-Traxler-Übergangszustands-Modell

(Modell zur Beschreibung sechsgliedriger cyclischer ÜZ; findet z.B. zur Erklärung der Diastereoselektivitäten verschiedener Aldoladditionen Verwendung)



Zimmerman-Traxler Transition State Model in a Chromium (II)-Mediated Reformatsky Reaction

Übersicht über gängige Schutzgruppen

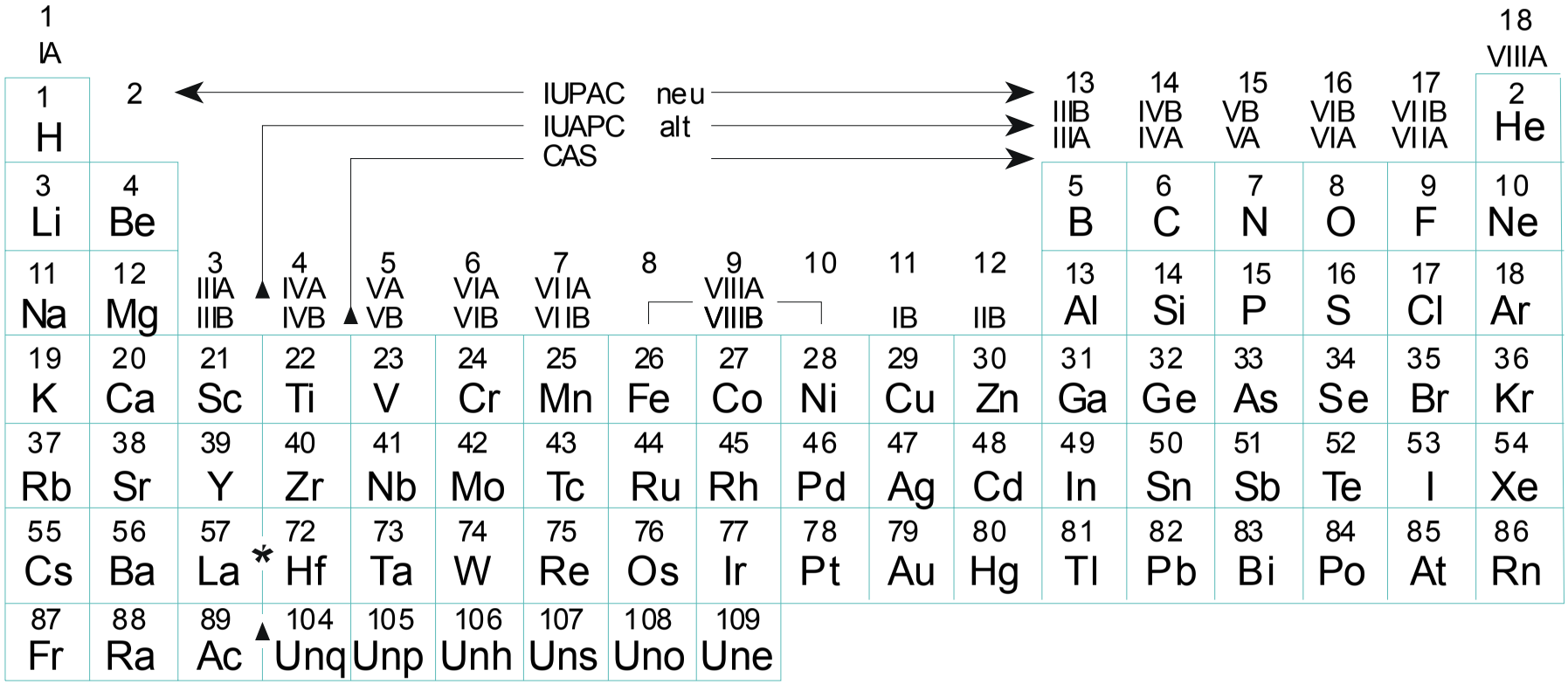
Schutzgruppe für	Abk. (Name)	Formel	Installation	Abspaltung	Bemerkung
Alkohole	**Me** (Methylether)	-O-Me	Williamson-R. od. Me_2SO_4, Base od. Meerwein-Reag.	konz. HI od. TMS-I, $CHCl_3$ od. Lewissäure (BBr_3)	
	Bn (Benzylether)	-O-CH_2Ph	Base, Benzylbromid od. –chlorid	kat. Hydrierung mit Pd od. Hydrogenolyse mit Na, K od. Li in NH_3(l)	
	PMB (para-Methoxybenzylether)	-O-CH_2(p-OMe-Ph)	$NaN(SiMe_3)_2$, PMBBr	DDQ od. CAN	red. Öffnung eines Acetals –O-C(p-OMe-Ph)-O-R mit DIBAL-H führt auch zu -OPMB
	t-Bu (tert-Butylether)	-O-$C(CH_3)_3$	2-Methyl-2-propen, Säure (H_2SO_4, BF_3)	TFA od. TMS-I	
	MOM (Methoxymethylether)	-O-CH_2OCH_3	$ClCH_2OCH_3$ und Base (NaH in THF)	50% wäßr. AcOH mit H_2SO_4-Kat. od HCl in MeOH	
	MEM (2-Methoxyethoxymethylether)	-O-$CH_2OCH_2CH_2OCH_3$	NaH od. DIEA, Methoxyethoxychlormethylether	$ZnBr_2$ od. $TiCl_4$ in CH_2Cl_2	
	THP (Tetrahydropyranylether)	-O-2-c-C_5H_9O	DHP, p-Ts-OH	wäßr. Säure	es entsteht Stereozentrum!!!
	Tr (Trityl-)	-O-CPh_3	Tr-Cl, Et_3N, DMAP	saure Bed.	ähnliche Schutzgr.: MMT, DMT, TMT

					(Mono-, Di-, Trimeth-oxy-Tr) sind noch säureempfindlicher
	TMS (Trimethylsilylether)	-O-Si(CH_3)$_3$	Me_3SiCl, Et_3N od. Pyridin (Py)	wäßr. od. saure Bed. od. TBAF	
	TES (Triethylsilylether)	-O-Si(CH_2CH_3)$_3$	Et_3SiCl od. Et_3SiOTf, Py	wäßr. Säure od. Fluorid (TBAF)	i.a. etwas stabiler als TMS, bes. gegenüber H_2O
	TIPS (Triisopropylsily-ether)	-O-Si(CH(CH_3)$_2$)$_3$	iPr_3SiCl, Imidazol od. DMAP	Fluorid (TBAF, aq. HF)	schon relativ säure-stabil
	TBDMS (**TBS**, tert-Butyl-dimethylsilylether)	-O-Si(CH_3)$_2$-t-Bu	TBDMS-Cl, Imidazol od DMAP; TBDMS-OTf, 2,6-Lutidin	Fluorid (TBAF, KF, aq. HF)	stabiler gegen Säure als obige Silylschgr.
	TBDPS (tert-Butyldiphe-nylsilylether)	-O-$SiPh_2$-t-Bu	TBDPS-Cl, Imidazol	TBAF	ähnlich TBDMS, aber insges. stabiler
	Ac (Acetatester)	-O-C(O)CH_3	Ac_2O od. AcCl, Pyridin od. Et_3N	saure od. basische Hydrolyse; $LiAlH_4$	
	Bz (Benzoatester)	-O-C(O)Ph	PhCOCl od $(PhCO)_2O$, Et_3N od. Py	basische Hydrolyse (K_2CO_3) od. $LiAlH_4$	
	Mes (Mesitoatester)	-O-C(O)-C_6H_2-2,4,6-trimethyl	Mes-Cl, Py od. Et_3N	$LiAlH_4$ od. wäßr. KOt-Bu	
	Piv (Pivaloatester)	-O-C(O)-t-Bu	Piv-Cl, Py	DIBAL-H	
Diole	**Acetonid** (Isopropyliden-	-O-C(Me_2)-O-	2-Methoxy-1-	aq. HCl od. HOAc od.	

	ketal)		propen, HBr od. Aceton, Säurekat.	p-TsOH in MeOH	
	Benzylidenketal	-O-C(H)(Ph)-O-	Benzaldehyd, Säure	Säure	
	Cyclohexylidenketal	-O-Cy-O-	Cyclohexanon, Säure	Säure	
Aldehyde und Ketone	**Ketale** und **Acetale**	-O-R(-)R‘-O-	Alkohole od. Diole, Säurekat.	Säure (TFA, Oxalsre.)	
	Dithioketale und **Dithioacetale**	-S-R(-)R‘-S-	Thiol, Säurekat.	wäßr. $HgCl_2$	mit Raney-Ni: reduktive Entschwefelung
Amine	**Bn** (Benzyl)	-N-CH_2Ph	Bn-Cl, K_2CO_3 od. Hydroxid	H_2/Pd od. Na/NH_3(l)	
	TMS (Trimethylsilyl)	-N-$SiMe_3$	TMS-Cl, Et_3N od. Py	wäßr. Bed.	
	Ac (Acetamid)	-N-C(O)CH_3	Ac_2O od. AcCl, Py od. Et_3N	aq. Säure od. Meerwein-Reagenz	
	Bz (Benzamid)	-N-C(O)Ph	Bz-Cl, Py od. Et_3N	HCl od. HBr in AcOH od. heiße, konz. NaOH od. DIBAL-H	
	BOC (tert-Butoxycarbonyl)	-N-C(O)-OC(CH_3)$_3$	BOC-On, Et_3N od. BOC_2O	aq. HCl od. TFA	
	CBz (**Z**, Benzyloxycarbonyl)	-N-CO_2CH_2Ph	$PhCH_2O_2CCl$, Base (wäßr. Carbonat od Et_3N)	H_2/Pd	
	FMOC (Fluorenylmeth-	-N-CO_2CH_2-Fluorenyl	FMOC-Cl, Base	Base (Morpholin,	

oxycarbonyl)		($NaHCO_3$)	Piperidin)
NVOC	-N-CO_2CH_2(2-NO_2-4,5-di-OMe-Ph)	NVOC-Cl, Base	Licht

PSE


IUPAC neu
IUAPC alt
CAS
1 IA
18 VIIIA
13 IIIB IIIA
14 IVB IVA
15 VB VA
16 VIB VIA
17 VIIB VIIA
3 IIIA IIIB
4 IVA IVB
5 VA VB
6 VIA VIB
7 VIIA VIIB
8
9 VIIIA VIIIB
10
11 IB
12 IIB
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe
55 Cs
56 Ba
57 La
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn
87 Fr
88 Ra
89 Ac
104 Unq
105 Unp
106 Unh
107 Uns
108 Uno
109 Une
* Lanthanoide
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Cy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
▲ Actinoide
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lr

Literatur

Die folgende Liste stellt eine **Auswahl** der verwendeten Literatur dar:

- *K.P.C. Vollhardt, N.E. Shore:* **Organische Chemie** (Wiley-VCH)
- *R. Brückner:* **Reaktionsmechanismen** (Spektrum Akademischer Verlag)
- *F. Carey, R.J. Sundberg:* **Advanced Organic Chemistry** (Plenum)
- *J. March:* **Advanced Organic Chemistry** (Wiley)
- *J.Fuhrhop, G. Penzlin:* **Organic Synthesis** (Wiley)
- *M.B. Smith:* **Organic Synthesis** (McGraw-Hill)
- *K.C. Nicoloau, E.J. Sörensen:* **Classics in Total Synthesis** (VCH)
- *G. Procter:* **Asymmetric Synthesis** (Oxford University Press)
- *T. Wirth:* **Syntheseplanung – aber wie?** (Spektrum Akademischer Verlag)
- *J.A. Gewert et al.:* **Problems!** (Wiley-VCH)
- *T. Laue, A. Plagens:* **Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie**
- *T. Greene, P.G.M.Wuts:* **Protective Groups in Organic Synthesis** (Wiley)
- *S. Warren:* **Organische Retrosynthese** (Teubner Verlag)