

# Reagenzien für Synthesen

## Aktivierung von -COOH

DCC (Dicyclohexylcarbodiimid)

## Aminalbildung

Formaldehyd → Ringschluss

Formamid → Ringschluss

HCOOH 90% → Ringschluss

## Aminierung

-Cl mittels  $\text{NH}_3$  oder Amin zu prim./sek./tert. Amin

=O mittels  $\text{NH}_3$  zu =NH

Ester mittels Amin und Aluminiumisopropylat

## Basen

Na- oder K-methanolat oder -ethanolat

$\text{NaNH}_2$  (Natriumamid)

Methanolische KOH

Pyridin

NaH (Natriumhydrid)

## Bromierung

$\text{Br}_2$  unter SSS - an Seitenkette

$\text{Br}_2/\text{UV}$  - an Acylrest

NBS (N-Brom-Succin-Imid) - an Heteroatomen, Seitenkette, Cyloalkane

Bromwasser - an Aromaten

$\text{Br}_2$  - Addition an Doppelbindung

## Chlorierung

$\text{SOCl}_2$  (Thionylchlorid) - Austausch -OH gegen -Cl

$\text{FeCl}_3/\text{Cl}_2$  - an Aromaten (Kernchlorierung)

$\text{POCl}_3$  (Phosphor(V)-oxidchlorid) - Austausch -OH gegen -Cl

$\text{PCl}_5$  (Phosphor(V)-chlorid) - Austausch -OH gegen -Cl

$\text{Cl}_2$  - Addition an Doppelbindung

$\text{Cl}_2/\text{H}_3\text{CCOOH}$  - Kernchlorierung am aktivierten Aromat

$\text{H}_2\text{C}=\text{O}/\text{HCl}/\text{ZnCl}_2$  - Chlormethylierung am aktivierten Aromat (Blanc)

## Dimerisierung

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{OH}^-$  bei Ph- $\text{CH}_3$

Hitze - bei guten Abgangsgruppen

Hitze/Cu

$\text{H}_2\text{SO}_4$  cc.

KOH/Ethanol - über alpha-Eliminierung ( $\text{sp}^3\text{C}$ )

## Methylierungsmittel

I-CH<sub>3</sub> (oder anderes kurzketziges Alkyliodid) im Basischen – für -NH<sub>2</sub> und -OH  
SO<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Dimethylsulfat) für Amine unter Ter- oder Quarternierung

## Namesreaktionen

Hofmann-Abbau	- Br <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>
Friedel-Crafts-Acylierung oder Alkylierung	- Alkyl- / Acylhalogenid / AlCl <sub>3</sub> o. ZnCl <sub>2</sub>
Mannich-Reaktion	- CH-acide Verbindung / Amin / CH <sub>2</sub> =O
Ullmann-Reaktion	- Hitze/Cu
Finkelstein-Austausch	- NaI
Bernthsen-Schwefelung	- S/[I <sub>2</sub> ]
Grignard-Reaktion	- Alkyl-Magnesium-Halogenid
Markownikow	- Addition an Doppelbindungen
Blanc-Chlormethylierung	- H <sub>2</sub> C=O/HCl/ZnCl <sub>2</sub>

## Nitrierungsmittel

HNO<sub>3</sub> cc. – am aktivierten Aromaten  
HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cc. – am Aromaten

## Nitrosierung

„HNO<sub>2</sub>“ am aktivierten Aromaten  
NaNO<sub>2</sub>/HCOOH  
NaNO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>CCOOH  
NaNO<sub>2</sub>/HCl

## Oxidationsmittel (mild)

Nitrobenzol zu Anilin (Erzeugung einer Doppelbindung)

## Oxidationsmittel (stark)

Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> - Ph-CH<sub>3</sub> zu Ph-COOH  
MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Ph-CH<sub>3</sub> zu Ph-COOH

## Racemattrennung mit

R-Weinsäure für Basen  
R-Chinin für Säuren

## Reduktionsmittel

Fe <sup>2+</sup> /HCl	- Ph-NO <sub>2</sub> zu Ph-NH <sub>2</sub>
Zn <sup>2+</sup> /HCl	- Ph-NO <sub>2</sub> zu Ph-NH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> /Pd	- Hydrierung von Doppelbindungen
H <sub>2</sub> /Raney-Ni	- Ph-NO <sub>2</sub> zu Ph-NH <sub>2</sub> / =NH zu -NH <sub>2</sub>
NaBH <sub>4</sub>	- =O zu -OH / -OH Gruppe nicht wegzuhydrieren
LiAlH <sub>4</sub>	- =O zu -OH / -OH Gruppe wegzuhydrieren und somit vollständig entfernbare
Na <sub>2</sub> S	- Ph-NO <sub>2</sub> zu Ph-NH <sub>2</sub>
SnCl <sub>2</sub>	- Ph-NO <sub>2</sub> zu Ph-NH <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- -NO zu -NH <sub>2</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	- -NO zu -NH <sub>2</sub>
element. Na	- Hydrierung von Doppelbindungen
H <sub>2</sub> /Pd/C	- =O zu -OH / -OH – Kat. Vergiftet damit –OH erhalten bleibt
HI/roter P	- Reduktion und Spaltung vom Lactonstruktur

## Ringschluss mit / unter

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc.	- Wasseraustritt
Polyphosphorsäure (PPS)	- Wasseraustritt
Hitze	- Wasser- oder Ammoniakaustritt

## Schmelzen für Austausch- und Ringschlussreaktionen

Bei schwierig austauschenden Komponenten

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Phenol (Phenolschmelze) – auch in Kombination mit NaI möglich; Finkelstein

S/[I<sub>2</sub>] - Bernthsen-Schwefelung – für Ringschluss mittels S-Atom (Schmelze)

## Schutzgruppen

Zum Schutz vor ungewollter Oxidation, Reduktion und Halogenierung

Cl-SO<sub>2</sub>-Ph-CH<sub>3</sub> (Tosylchlorid) zum -NH<sub>2</sub>-Schutz

Ac<sub>2</sub>O (Acetanhydrid) zum -NH<sub>2</sub>-Schutz

Benzylrest zum -NH<sub>2</sub> oder -OH-Schutz

Benzoylchlorid zum -OH-Schutz

Benzaldehyd zum -NH<sub>2</sub>-Schutz

*tert*-Butanol zum -COOH-Schutz

## Sulfochlorierung am Aromaten

Cl-SO<sub>2</sub>-OH (Chlorsulfonsäure) immer doppelte Menge wie zu erhaltende

Sulfonylgruppenanzahl einsetzen → zu Ph-SO<sub>2</sub>Cl

beim Einsatz der einfachen Menge → Ph-SO<sub>3</sub>H