

Organische Chemie der Aromaten und Heterocyclen

Vorlesung im SS 2013

1. Aromaten

1.1 Aromatizität

- 1.1.1 Hückel-Regel
- 1.1.2 Frost-Diagramme
- 1.1.3 Kernresonanzspektroskopie

1.2 Zwei- π -Aromaten

Cyclopropenylumhexachloroantimonat, Triphenylcyclopropenylum-Ion

1.3 Sechs- π -Aromaten

1.3.1 Fünfringe

- 1.3.1.1 Cyclopentadienyl-Anion: Synthese und Reaktionen
- 1.3.1.2 Nazarov-Cyclisierung: Pentamethylcyclopentadien
- 1.3.1.3 Metall-Komplexe: Ferrocen, Zirconocendichlorid

1.3.2 Synthese von Benzolderivaten

1.3.2.1 [4 + 2]-Cycloadditionen

1.3.2.2 Elektrocyclischer Ringschluß (formal [3 + 3])

K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1923.

1.3.2.3 Aldol-Kondensation (formal [3 + 3])

C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1977**, 91, 119; *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.

1.3.2.4 Dötz-Reaktion (formal [3 + 2 + 1])

Entdeckung: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672.

Reviews: W. D. Wulff, *Compr. Org. Synth.* **1991**, 5, 1065; K. H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, 14, 433; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573.

Mechanismus: K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 6, 853.

1.3.2.5 Alkin-Trimerisierung (formal [2 + 2 + 2])

Reviews: K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 96, 525.

Östron: K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5253.

Cyclohexatrien-Derivat: K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 98, 3150; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1200.

1.3.2.6 Metallkomplexe

Dibenzolchrom(0), Benzoltricarbonylchrom(0)

1.3.3 Siebenringe

Tropylium-Kation, Tropyliumoxid, Tropolon

1.4 Zehn- π -Aromaten

- 1.4.1 Cyclooctatetraendiid
- 1.4.2 Naphthalin
- 1.4.3 [10]-Annulen
- 1.4.4 1,6-Methano-[10]-annulen
- 1.4.5 Azulen

1.5 Vierzehn- π -Aromaten

- 1.5.1 Anthracen
- 1.5.2 Bismethano-[14]-annulen

1.6 Achtzehn- π -Aromaten

- 1.6.1 [18]-Annulen
Übersicht: F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 81–91.
- 1.6.2 Polyaza-[18]-annulen-Farbstoffe

2. Reaktionen von Benzol-Derivaten

2.1 Elektrophile Substitution

- 2.1.1 Mechanismus
 - 2.1.1.1 Reaktionsordnung
 - 2.1.1.2 Kinetischer Isotopeneffekt
 - 2.1.1.3 σ -Komplex
S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6807–6818.
- 2.1.2 Elektrophile
- 2.1.3 Zweitsubstitution
 - 2.1.3.1 Regiochemie
 - 2.1.3.2 Naphthalin
 - 2.1.3.3 Ipso-Substitution

2.2 Nucleophile Substitution (Addition-Eliminierung)

- 2.2.1 Mechanismus
- 2.2.2 Beispiele

2.3 Eliminierungs-Additions-Mechanismen

- 2.3.1 1,2-Dehydrobenzol-Zwischenstufen
 - 2.3.1.1 Mechanismus
 - 2.3.1.2 Beispiele
- 2.3.2 1,4-Dehydrobenzol-Zwischenstufen
 - 2.3.2.1 Bergman-Cyclisierung
R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 25–31.
 - 2.3.2.2 Endiin-Antibiotika
K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1453–1481.
- 2.3.3 Aryl-Kation-Zwischenstufen aus Diazonium-Salzen

2.4 Kreuzkupplungen

F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH, 1988.

- 2.4.1 Mechanismus
- 2.4.2 Kumada-Kupplung
- 2.4.3 Negishi-Kupplung
- 2.4.4 Stille-Kupplung
- 2.4.5 Suzuki-Kupplung
- 2.4.6 Sonogashira-Kupplung
- 2.4.7 ortho-Lithiierung

V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933. M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276.

2.4.8 Aryl-Aminierung

S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852–860.

2.4.9 Heck-Reaktion

3. Sechsring-Heteroaromaten

Isolobal-Konzept: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739.

3.1 Pyrylium-Salze und Benzopyrone

- 3.1.1 Synthese von Pyrylium-Ionen
- 3.1.2 Synthese von Benzopyronen
- 3.1.3 Reaktionen von Pyrylium-Ionen
- 3.1.4 Beispiele

2*H*-Pyran, 4*H*-Pyran, THP-Schutzgruppe, Aflatoxine, Psoralen, Δ^9 -THC, Vitamin E, Vitamin K-Antagonisten, Anthrocyan-Farbstoffe

3.2 Pyridin-Derivate

- 3.2.1 Synthesen
 - 3.2.1.1 Kondensationsreaktionen

Pyridin-, Chinolin- und Isochinolin-Synthesen: F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.* **1944**, *35*, 77–277.

3.2.1.1.1 Hantzsch-Synthese

Dihydropyridin-Synthesen: U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 1–42.

3.2.1.1.2 Eisen-Katalyse

A. M. Chibiryaev, N. De Kimpe, A. V. Tkachev, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8011–8013.

3.2.1.1.3 Actinidin-Synthese

J. Wolinski, D. Chan, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 41; G. W. K. Cavill, A. Zeitlin, *Austr. J. Chem.* **1967**, *20*, 349.

Favorskii-Umlagerung: *Org. React.* **1960**, *11*, 261–316.

3.2.1.1.4 Ringtransformationen

N. Clauson-Krus, P. Nedenskov, *Acta Chim. Scand.* **1955**, *9*, 14.

3.2.1.2 Cycloadditionen

Hetero-Diels-Alder: D. L. Boger, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5745–5754.
Cobalt-Katalyse: H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 517.

- 3.2.2 Reaktionen
 - 3.2.2.1 Elektrophile Substitution
 - 3.2.2.2 Nucleophile Substitution
 - 3.2.2.3 Nucleophile Addition
 - 3.2.2.4 Reaktionen in der Seitenkette
- 3.2.3 Beispiele
 - 3.2.3.1 Trivialnamen
 - 3.2.3.2 Reagenzien

DMAP: B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556–557.

Chlormethylpyridinium-Methode: T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1863;

T. Mukaiyama, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1901.

PCC: E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

PDC: E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 399.

- 3.2.3.3 Naturstoffe
- 3.2.3.4 Pharmapräparate

3.3 Chinolin-Derivate

- 3.3.1 Synthesen
 - 3.3.1.1 Skraupsche Synthese (Doebner-Miller-Synthese)
 - 3.3.1.2 Friedländer-Synthese
- 3.3.2 Beispiele
 - 3.3.2.1 Naturstoffe: China-Alkaloide, Camptothecin
 - 3.3.2.2 Pharmapräparate: Chinolin-Antibiotika

3.4 Isochinolin-Derivate

- 3.4.1 Bischler-Napieralski-Synthese
- 3.4.2 Pictet-Spengler-Synthese

4 Fünfring-Heteroaromaten

4.1 Synthesen

- 4.1.1 Paal-Knorr-Synthese von Furan, Pyrrol und Thiophen
- 4.1.2 Synthese von 1,4-Diketonen
 - 4.1.2.1 Stetter-Reaktion
 - 4.1.2.2 Ringöffnung von Furanderivaten
 - 4.1.2.3 Verwendung von α -Halogen-carbonylverbindungen
 - 4.1.2.3.1 Feist-Benary-Synthese für Furanderivate
 - 4.1.2.3.2 Hantzsch-Synthese für Pyrrolderivate
- 4.1.3 Spezielle Methoden
 - 4.1.3.1 Furfural
 - 4.1.3.2 Fiesselmann-Thiophen-Synthese
 - 4.1.3.3 Technische Thiophen-Synthese
 - 4.1.3.4 Knorr-Synthese für Pyrrolderivate

4.2 Reaktionen von Furan, Thiophen und Pyrrol

- 4.2.1 Elektrophile Substitution
- 4.2.2 Metallierung
- 4.2.3 Cycloaddition

4.3 Spezialfälle für Furan

Übersicht zur vinylogenen Mukaiyama-Aldol-Reaktion: G. Casiraghi, F. Zanardi, G. Appendino, G. Rassa, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1929–1972.

4.4 Spezialfälle für Thiophen**4.5 Spezialfälle für Pyrrol****5. Indol****5.1 Synthesen**

5.1.1 Indol daselbst

5.1.2 Fischer-Synthese

5.1.3 Japp-Klingemann-Reaktion

5.2 Beispiele

5.2.1 Tryptophan

5.2.2 Indigo

5.2.3 Sonstiges