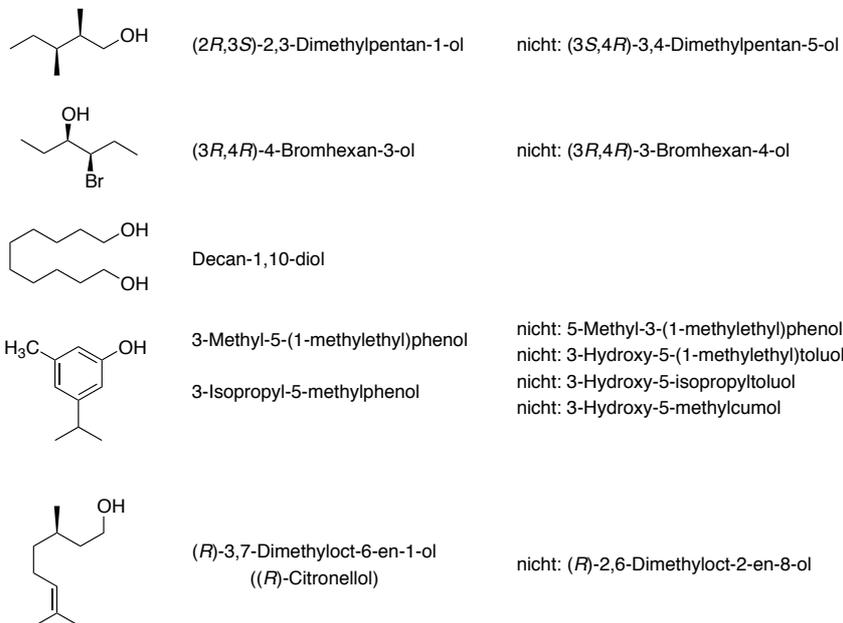


Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 9

Ü1: Bitte benennen Sie folgende Alkohole nach den IUPAC-Regeln!

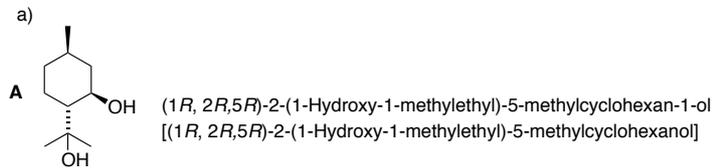


Take-Home Message

IUPAC-Nomenklatur von Alkoholen: Wiederholung allgemeiner Regeln mit Stammmname, Substituenten und CIP-Regeln.

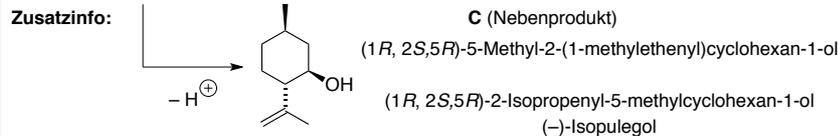
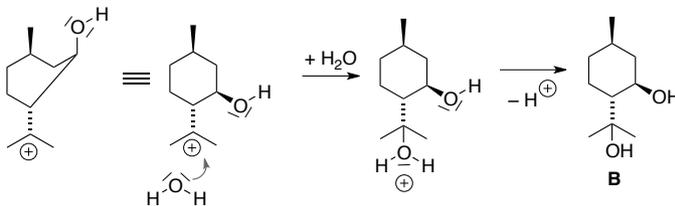
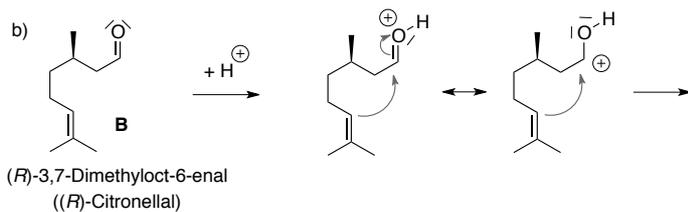
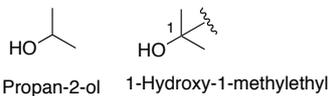
1. Längste Kette oder größter Ring mit OH-Gruppe geben den Stammmamen an. Alkohole haben eine höhere Priorität als Kohlenwasserstoffe, sind also namensgebend (Endung -ol).
2. Die OH-Gruppe sollte möglichst die kleinste Nummerierung erhalten.
3. In zyklischen Systemen erhält das C-Atom mit der OH-Gruppe immer den Loktanten 1.
4. Allgemeine Regeln für Substituenten (alphabetische Benennung) und CIP-Regeln gelten weiterhin.

Ü2: Das als *Citriodiol* bekannte Insektenabwehrmittel enthält unterschiedliche Stereoisomeren von "para-Menthan-3,8-diol" wie z. B. die Verbindung **A**. (a) Benennen Sie Verbindung **A** mit einem IUPAC-Namen, der auch die stereochemischen Verhältnisse korrekt wiedergibt! (b) Wie kann Verbindung **A** durch säurekatalysierte Wasseranlagerung an Citronellal (**B**) gebildet werden? Geben Sie einen detaillierten Mechanismus für diese Reaktion an! (c) Welche anderen Stereoisomere könnten bei dieser Cyclisierungsreaktion auch noch entstehen? Geben Sie für alle denkbaren Möglichkeiten eine Strukturformel und einen vollständigen IUPAC-Namen an!

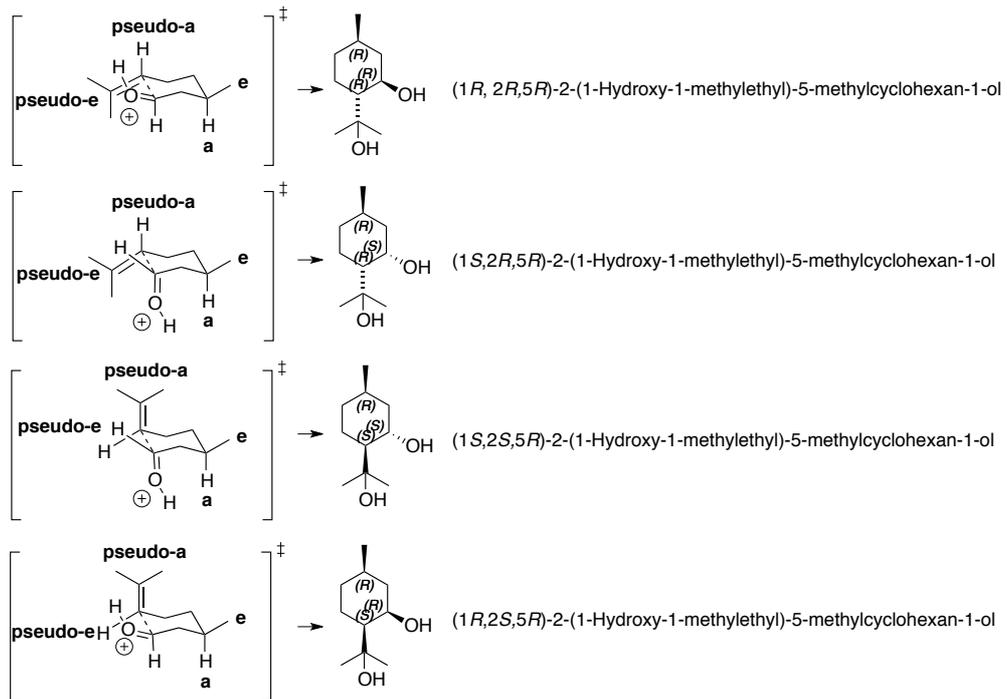


Beginne bei der Benennung von hinten:

- 1) cyclohexan
- 2) cyclohexan-1-ol
- 3) 5-methylcyclohexan-1-ol
- 4) 2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-5-methylcyclohexan-1-ol
- 5) (1*R*, 2*R*, 5*R*)-2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-5-methylcyclohexan-1-ol



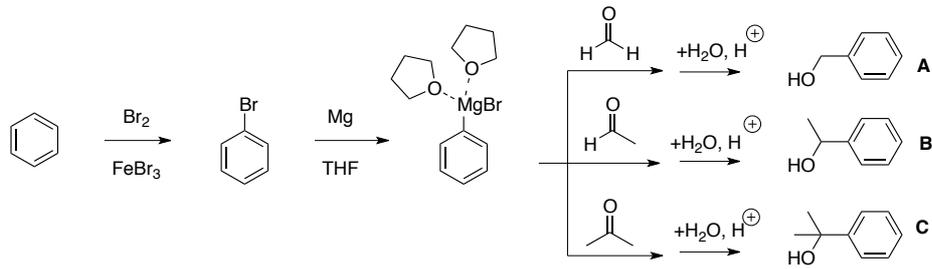
c)



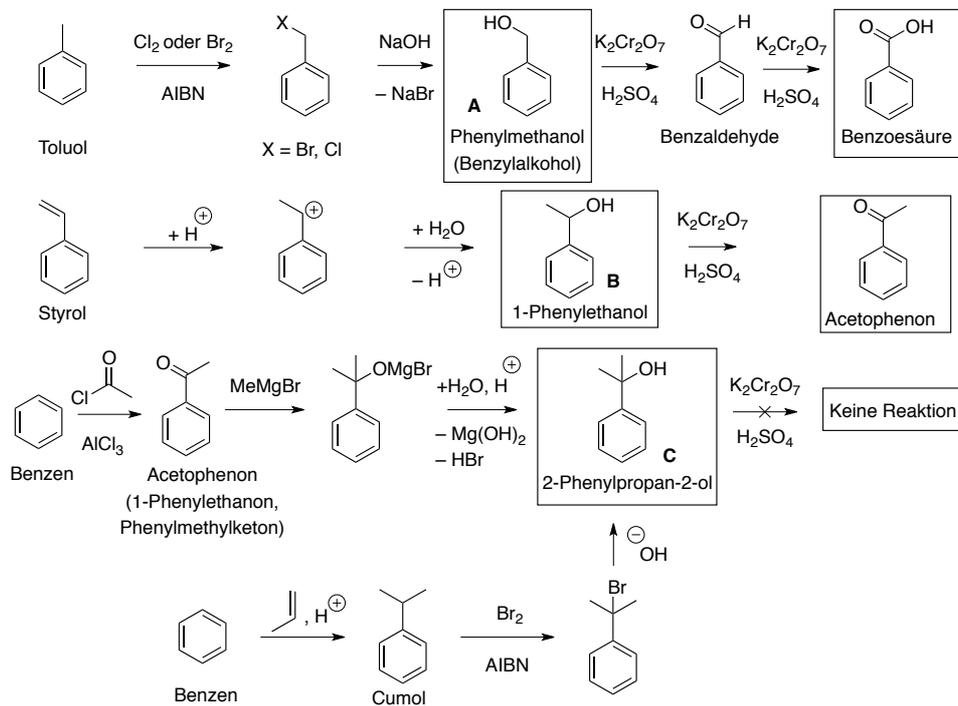
Take-Home Message

IUPAC-Nomenklatur und Reaktionen von Olefinen. Welche Konformationen können Substituenten in Cyclohexanen annehmen?

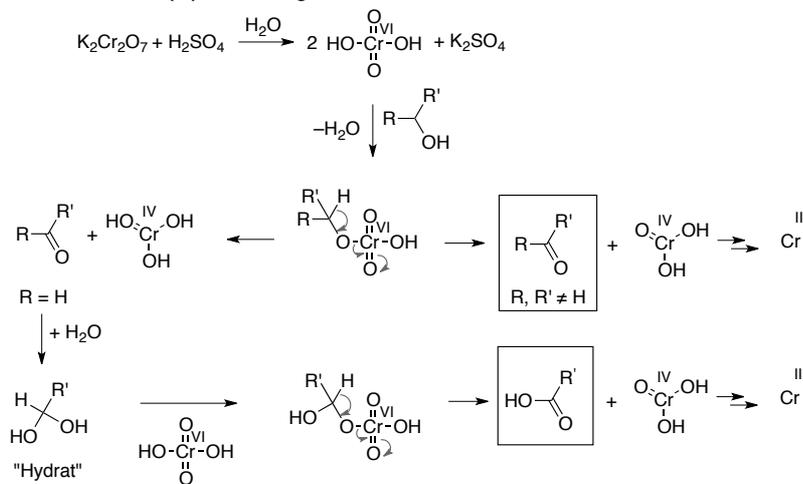
Ü3: (a) Wie können die Alkohole **A**, **B** und **C** aus einfachen Vorstufen hergestellt werden? (b) Welche Reaktionen erwarten Sie bei Umsetzung der Alkohole **A**, **B**, und **C** mit $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$?



Alternative Herstellung von A, B und C



Oxidation mit Cr(VI)-Verbindungen:



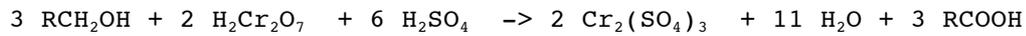
Take-Home-Message

Die Oxidation von Alkoholen mit Chrom(VI)-Reagenzien (Jones-Oxidation) ist sehr komplex und kann über verschiedene Mechanismen verlaufen. Das Auftreten eines

Chromsäureesters gilt aber als sicher. Die entstandene Cr(IV)-Verbindung komproportioniert mit noch in der Lösung vorhandenem Chromat zu Chrom(V), welches ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel ist:



Chrom(V) wird im weiteren Verlauf zu Chrom(III) reduziert. Letztendlich kann folgende Redoxgleichung z.B. für die Oxidation eines primären Alkohols zur entsprechenden Carbonsäure aufgestellt werden:



Die Oxidation von primären Alkoholen kann auf der Stufe der Aldehyde nicht angehalten werden, da Aldehyde reaktiver sind als ihre entsprechenden Alkohole und in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit ihrer Hydratform vorliegen. Dieses Aldehyd-Hydrat kann nun wiederum einen Chromsäureester bilden und nach Eliminierung von Chrom(IV)-Säure die Carbonsäure liefern. Tertiäre Alkohole können, ohne den Bruch von C-C-Bindungen in Kauf zu nehmen (z.B. Glykolspaltung), nicht oxidiert werden.