

Vorlesung Organische Chemie 2, WS 2015/2016

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

Übungszettel Nr. 1: Grundbegriffe und nukleophile Substitution

Leseaufgabe

Bitte lesen Sie Clayden Kapitel 4, 5, 12 und 14, 15, 16.

(alternativ Vollhardt Kapitel 2, 6, 7 und 8.2, 8.3, 9, 13.5, 14.3, 21.5.)

Eine kurze Liste mit **pK_a-Werten** finden Sie auf der letzten Seite. Die **fett** ausgezeichneten müssen Sie kennen, die übrigen zumindest in die richtige Größenordnung einordnen können.

Aufgabe 1

- Erklären Sie die Begriffe *Stereoselektivität*, *Stereospezifität*, *Stereokonvergenz*.
- Erklären Sie die Begriffe *Konstitutionsisomer*, *Konfigurationsisomer*, *Konformer*.
- Erklären Sie die Begriffe *Enantiomer* und *Diastereomer*.

Aufgabe 2

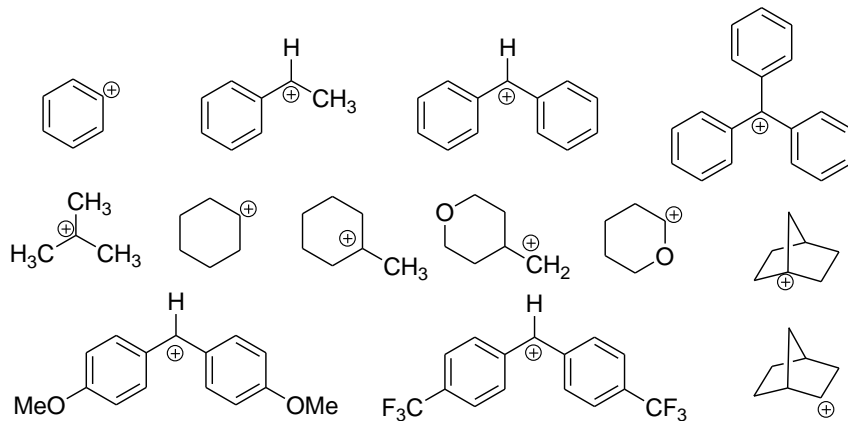
- Was besagt das Hammond-Postulat?
- Was besagt das Polanyi-Prinzip?
- Formulieren Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Sulfonierung von Benzol.
- Welche Rolle spielen das Hammond-Postulat und das Polanyi-Prinzip, wenn Sie eine Aussage über die Sulfonierung bereits substituierter Aromaten (z.B. Methoxybenzol oder Nitrobenzol) treffen wollen?

Aufgabe 3

Nennen Sie je drei Beispiele für +I, -I, +M, -M-Substituenten.

Aufgabe 4

Versuchen Sie die folgenden Carbokationen nach Stabilität zu ordnen.

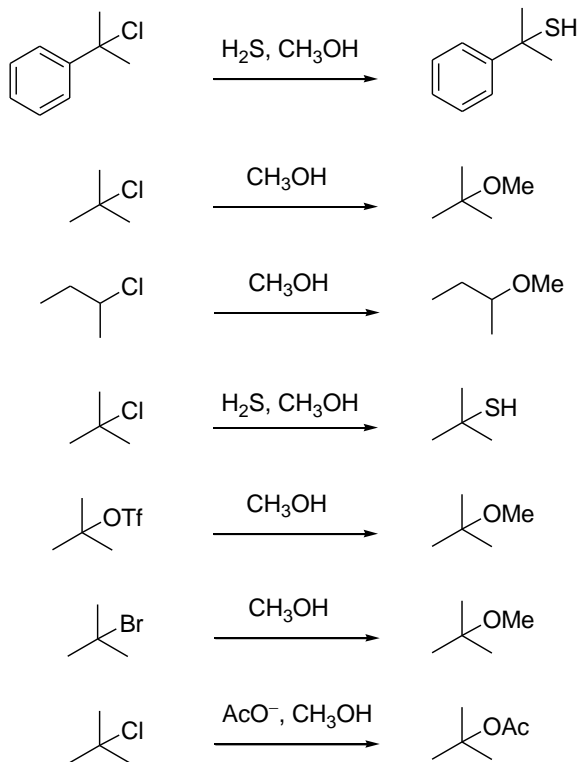


Aufgabe 5

Formulieren Sie den Mechanismus der sauren Hydrolyse eines Acetals zum Aldehyd. Zeichnen Sie das Energieprofil dieser Reaktion. Worin unterscheidet sich der Mechanismus dieser Reaktion von einem S_N1 -Mechanismus? Worin bestehen Gemeinsamkeiten?

Aufgabe 6

Ordnen Sie die folgenden S_N1 -Reaktionen nach ihrer Reaktionsgeschwindigkeit.



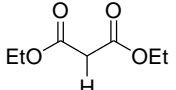
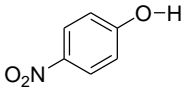

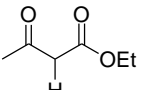

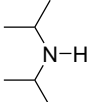
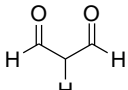
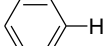
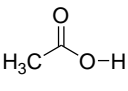
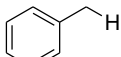
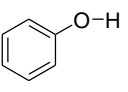
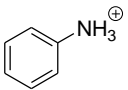
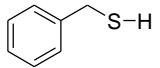
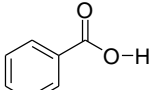
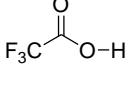
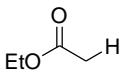
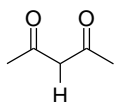

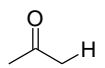
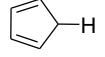
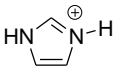

pK_a-Werte: Die Werte beziehen sich auf Wasser, die eingeklammerten Werte auf DMSO.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Acidität ist z.T. erheblich.

Die **fett** ausgezeichneten Werte müssen Sie wissen; wenn Sie sich den gerundeten Wert merken genügt das. Die anderen Werte sollten Sie in die richtige Größenordnung einordnen können.

Sehr umfangreiche Tabellen mit Referenzen finden Sie im Internet auf der Website von H. J.

Reich (<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>)

$\text{H}_3\text{C-H}$ (~50)	 13 (16)	 ~7
 (~44)	 11 (14)	 5.2
 (~45)	HO-O-H 11.6	 5
 (~43)	$\text{Et}_3\text{N-H}$ 11	 4.76
 (~40)	 10	 4.6
$\text{H}_2\text{N-H}$ (~40)	 ~10	 4.2
$\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ (~30)	$\text{O}_2\text{N-CH}_2\text{-H}$ ~10	 ~0
 ~25 (~30)	 9 (13)	 -1.74
 ~20 (~27)	$\text{H}_3\text{N-H}$ 9.25	
 16	 7	
Et-O-H 16 (~30)		
 15.74		

Starke Säuren:

TfOH	HI	HBr	HCl	H_3O^+	TsOH	H_3PO_4	HF
-14	-10	-9	-7	-1.74	+1	+2	+3

entsprechende Abgangsgruppen:

TfO^-	I^-	Br^-	Cl^-	H_2O	TsO^-	H_2PO_4^-	F^-
----------------	--------------	---------------	---------------	----------------------	----------------	---------------------------	--------------