

Vorlesung Organische Chemie 3, WS 2016/2017

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

Übungszettel Nr. 1: Radikalreaktionen

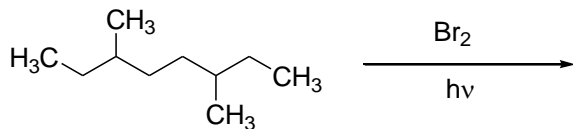
Leseaufgabe

Clayden Kapitel 37. (alternativ Vollhardt Kapitel 3, 12.12, 22.1)

Zahlenwerte finden Sie auf der letzten Seite. Einige davon müssen Sie kennen.

Aufgabe 1

a) Berechnen Sie das Verhältnis an Monobromierungsprodukten in der folgenden Reaktion. Nehmen Sie dazu eine Selektivität von 2000:80:1 für die Reaktion an tertiären, sekundären bzw. tertiären C-H-Bindungen an.

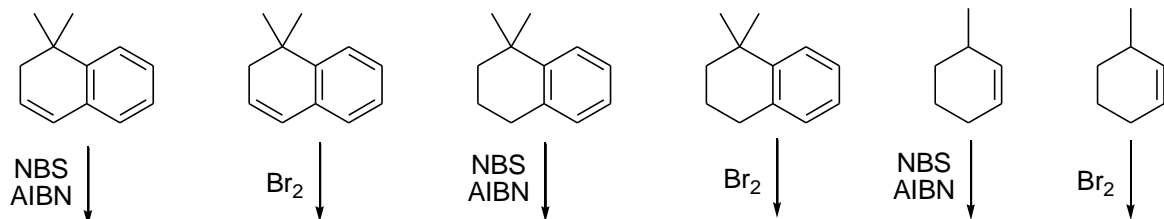


b) Welches Produktverhältnis ist bei der entsprechenden Chlorierung zu erwarten? Nehmen Sie eine Selektivität tertiär:sekundär:primär von 4:2,5:1 an.

c) Schätzen Sie mithilfe der Zahlenwerte auf der letzten Seite die Reaktionsenthalpie für die radikalische Substitution von Ethan mit Fluor, Chlor, Brom und Iod. Was fällt auf?

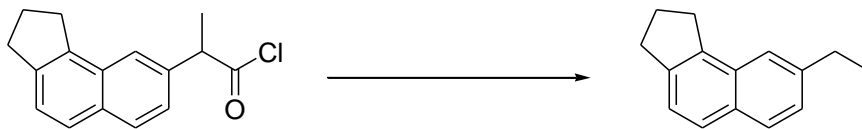
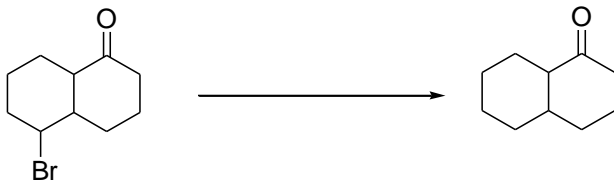
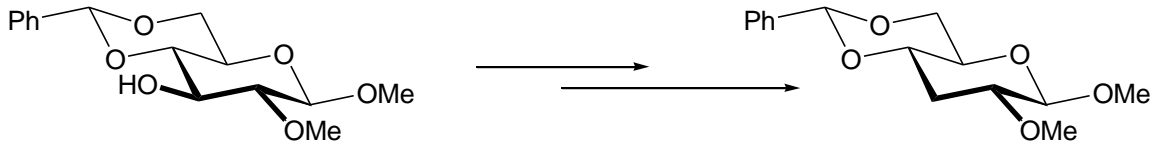
Aufgabe 2

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie wenn nötig die Stereochemie und geben Sie alle möglichen Isomeren Produkte an. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktionen.



Aufgabe 3

Mit welchen Reaktionsequenzen lassen sich die folgenden Defunktionalisierungen erreichen?
Formulieren Sie den Mechanismus des Defunktionalisierungsschrittes.



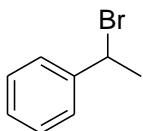
Aufgabe 4

- Nennen Sie zwei Verbindungen, die als Radikalstarter (Initiator) wirken können.
Formulieren Sie den Mechanismus der Radikalbildung.
- Begründen Sie die Stabilitätsreihenfolge der Radikale: Me < prim. < sek. < tert. Alkyl.
- Begründen Sie die Stabilität von benzyliischen Radikalen und α -Alkoxyradikalen.

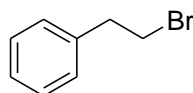
Aufgabe 5

Geben Sie einstufige Darstellungsmethoden für die folgenden Verbindungen an. Formulieren Sie jeweils den vollständigen Mechanismus.

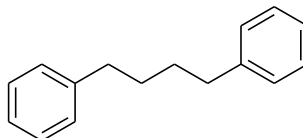
a)



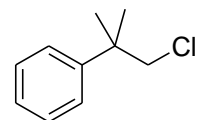
b)



c)

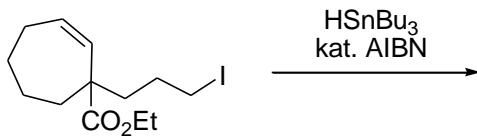


d)

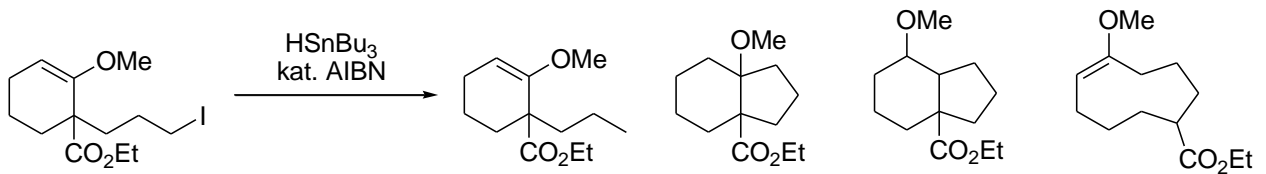


Aufgabe 6

a) Welches Produkt erwarten Sie in der folgenden Umsetzung?

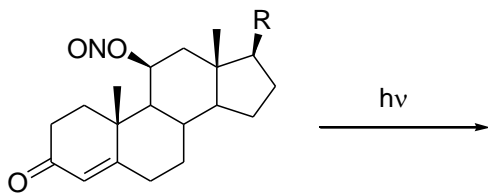


b) Zum Knobeln: In der folgenden Reaktion wurden vier Produkte beobachtet. Welches hätten Sie, aufgrund des in der Vorlesung gesagten, erwartet? Geben Sie plausible Mechanismen für die Bildung aller vier Produkte an.



Aufgabe 7

Welche Produkte sind bei der folgenden Umsetzung zu erwarten? Zeichnen Sie das Edukt so, das die räumliche Struktur klar erkennbar ist und formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.



Zahlenwerte:

Bindungsenergien bzw. Bindungsdissoziationsenergien in kcal/mol




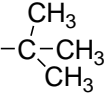



Bindungslängen in Ångström (10^{-10} m)

Tabelle 1. Richtwerte für Bindungsenergien und Bindungslängen.

C-H	98	1.09
C-C	84	1.53
C=C	148	1.32
C≡C	200	1.18
O-H	110	
C-O	88	1.43
C=O	177	1.21
N-H	93	
C-N	72	
C=N	143	
C≡N	204	

Die **fett** ausgezeichneten Werte müssen Sie auswendig wissen.

Tabelle 2. Bindungsdissoziationsenergien für C-H-Bindungen.

H-Ph	111
H-CF ₃	107
H 	106
H 	106
H-CH ₃	110
H-CH ₂ CH ₃	100
H-CCl ₃	96
H 	96
H 	93
H 	88
H 	87
H 	86

Auch hier sind nicht die genauen Zahlenwerte, sondern die Reihenfolge gefragt.

Tabelle 3. Bindungsdissoziationsenergien.

F-F	38	H-F	136	C-F	112
Cl-Cl	59	H-Cl	102	C-Cl	79
Br-Br	46	H-Br	87	C-Br	66
I-I	36	H-I	71	C-I	52
S-S	60	H-S	82	C-S	61

Die genauen Zahlenwerte sollten Sie sich nicht merken, wohl aber, in welcher Reihenfolge die Energien in den Spalten ansteigen und abfallen. Wo ist Schwefel jeweils einzuordnen? Was fällt bei F₂ auf?

Tabelle 4. Noch mehr Bindungsdissoziationsenergien.

H-H	104
HO-OH	51
<i>t</i> BuO- <i>Ot</i> Bu	38
H ₃ C-CH ₃	85
<i>t</i> Bu- <i>t</i> Bu	74