

## Übungszettel Nr. 2: Allgemeines und nukleophile Substitution

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

### Aufgabe 1

Geben Sie je zwei Beispiele aus folgenden Klassen von Lösungsmitteln:

- unpolar
- mäßig polar
- polar, aprotisch
- polar, protisch

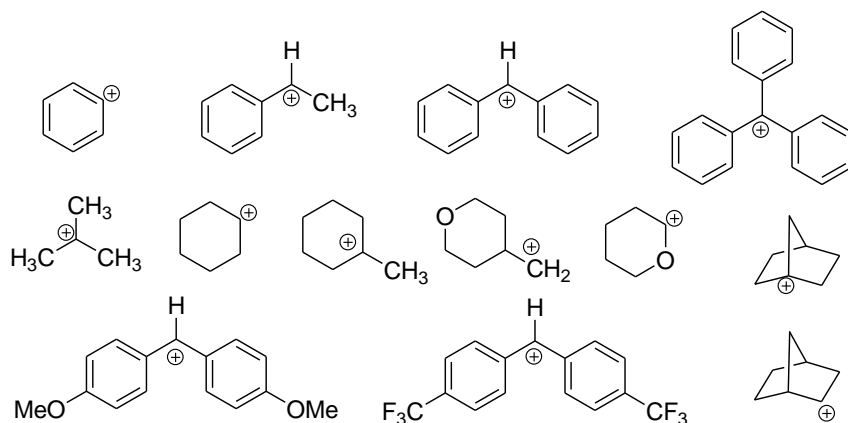
Erklären Sie den besonderen Effekt von polar aprotischen und polar protischen Solventien, z. B. durch Verwendung von Partialladungen oder mesomeren Grenzformeln.

### Aufgabe 2

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

### Aufgabe 3

Versuchen Sie die folgenden Carbokationen nach Stabilität zu ordnen.

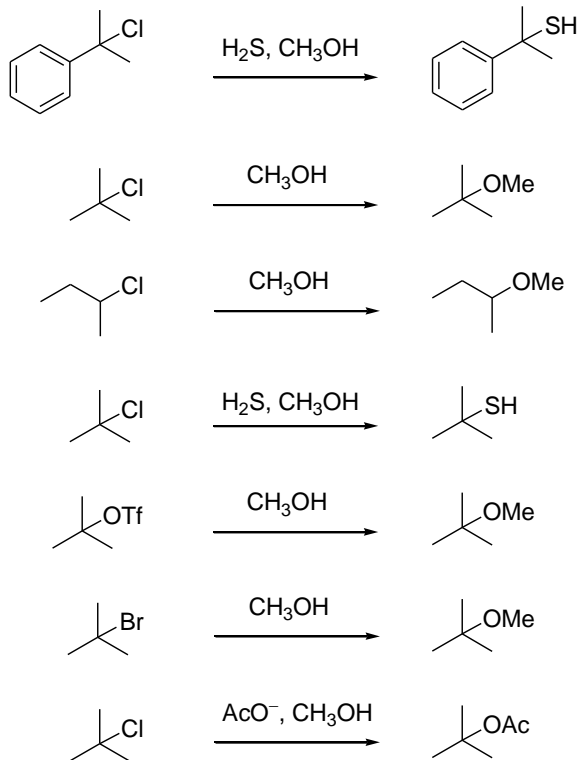


### Aufgabe 4

Die Dissoziation von Diarylchloromethan lässt sich durch geeignete Substituenten im Arylrest stark beeinflussen. Geben Sie zwei Beispiele für Substituenten, die die Dissoziation beschleunigen (Art der Substituenten und Position wichtig!), und zwei, die diesen Vorgang verlangsamen (immer bezogen auf Diphenylchloromethan). Erklären Sie kurz den Effekt dieser Substituenten!

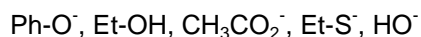
### Aufgabe 5

Ordnen Sie die folgenden S<sub>N</sub>1-Reaktionen nach ihrer Reaktionsgeschwindigkeit.



### Aufgabe 6

a) Ordnen Sie die folgenden Teilchen in der Reihenfolge zunehmender Nucleophilie in Wasser:



b) Gegeben sind die folgenden Abgangsgruppen:



Wofür stehen die Abkürzungen Ac, Tf und Ts (Namen und Strukturformeln)?

Ordnen Sie die Abgangsgruppen in der Reihenfolge ihrer Reaktivität und begründen Sie stichwortartig.

### Aufgabe 7

Gegeben sei die Verbindung (2-Hydroxyethyl)-cyclopentan.

- Was passiert bei der Umsetzung mit HBr?
- Geben Sie den Mechanismus der letztgenannten Umsetzung an.
- Welche doppelte Rolle kommt dem Reagenz HBr zu?

### Aufgabe 8

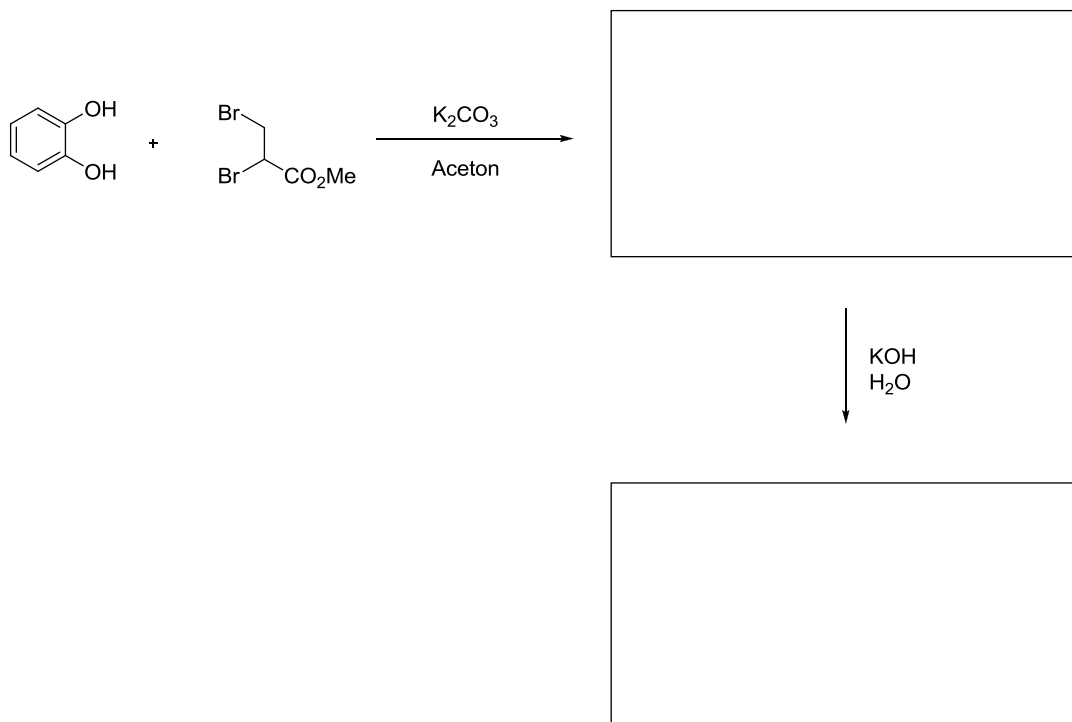
Aus (R)-2-Octanol sollen Sie 2-Iodoctan herstellen. Die folgenden Reagentien stehen Ihnen zur Verfügung:

- Nal, in Aceton
- wässriger Iodwasserstoff
1. Tosylchlorid, Base; 2. Nal, in Aceton

Diskutieren Sie diese Reaktionen und ihre Mechanismen inklusive stereochemischen Verlauf.

### Aufgabe 9

Vervollständigen Sie die folgenden Gleichungen, die zu einem Wirkstoff führen!

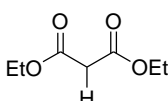
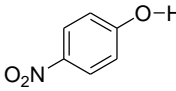

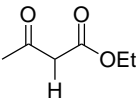

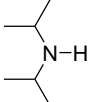
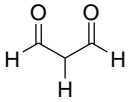
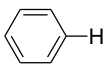
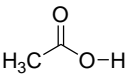
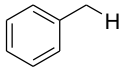
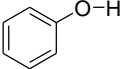
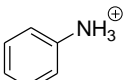
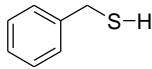
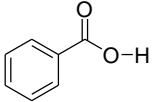
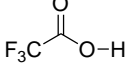
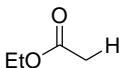
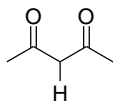



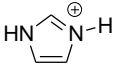



### pK<sub>a</sub>-Werte

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>)

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

Starke Säuren:

TfOH	HI	HBr	HCl	$\text{H}_3\text{O}^+$	TsOH	$\text{H}_3\text{PO}_4$	HF
-14	-10	-9	-7	-1.74	+1	+2	+3

entsprechende Abgangsgruppen:

$\text{TfO}^-$	$\text{I}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{TsO}^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{F}^-$
----------------	--------------	---------------	---------------	----------------------	----------------	---------------------------	--------------