

Übungszettel Nr. 3: Nukleophile Substitution

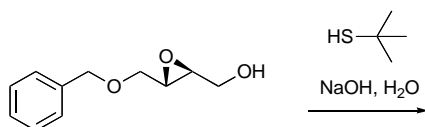
Aufgabe 1

Der enantiomerenreine Alkohol 3-Methyl-(S)-2-butanol soll jeweils enantioselektiv in die entsprechenden Iodverbindungen 3-Methyl-(S)-2-iodbutan und 3-Methyl-(R)-2-iodbutan umgewandelt werden.

- Machen Sie einen detaillierten Vorschlag zur Synthese von 3-Methyl-(R)-2-iodbutan mit allen notwendigen Reagenzien und Zwischenprodukten (kein Mechanismus; Hinweis: Derivatisierung, Namensreaktion).
- Machen Sie einen detaillierten Vorschlag zur Synthese von 3-Methyl-(S)-2-iodbutan mit allen notwendigen Reagenzien und Zwischenprodukten (kein Mechanismus; Hinweis: zwei Namensreaktionen).
- Formulieren Sie den genauen Mechanismus der ersten Reaktion in (b) unter Berücksichtigung der Stereochemie.

Aufgabe 2

Ein wichtiger Schritt in der Synthese unnatürlicher Kohlenhydrat-Derivate nach Sharpless und Masamune ist die Umsetzung des folgenden Epoxids mit Thiolen wie *tert.*-Butylthiol unter basischen Bedingungen.



- Welche Namensreaktion liegt dem ersten Schritt der Reaktionsfolge zugrunde?
- Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion unter Berücksichtigung aller eventuellen Übergangszustände, Zwischenstufen, Zwischenprodukte und der Stereochemie der Reaktion.
- Welche Rolle spielt die Benzylgruppe im Edukt?
- Nennen Sie zwei Möglichkeiten, die Benzylgruppe zu entfernen, unter Nennung der benötigten Reagenzien, Produkte und Nebenprodukte (kein Mechanismus).

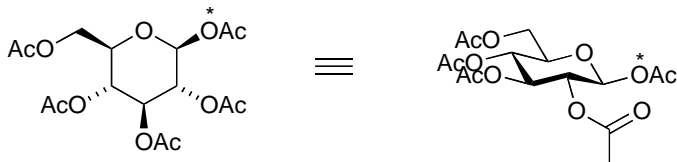
Aufgabe 3

Der Alkohol *trans*-4-Isopropyl-1-cyclohexanol wird in einer Mitsunobu-Reaktion zum entsprechenden Trifluoacetat umgewandelt.

Geben Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion unter Berücksichtigung aller Reagenzien (Strukturformeln), Zwischenstufen und der Stereochemie der Reaktion an.

Aufgabe 4

Gegeben ist folgendes Derivat der Glucose:



Die mit einem Asterisk (*) markierte Acetatgruppe geht sehr leicht Substitutionsreaktionen ein, wenn man starke Lewis-Säuren wie SnCl_4 und Nucleophile wie Ethanthiol zusetzt.

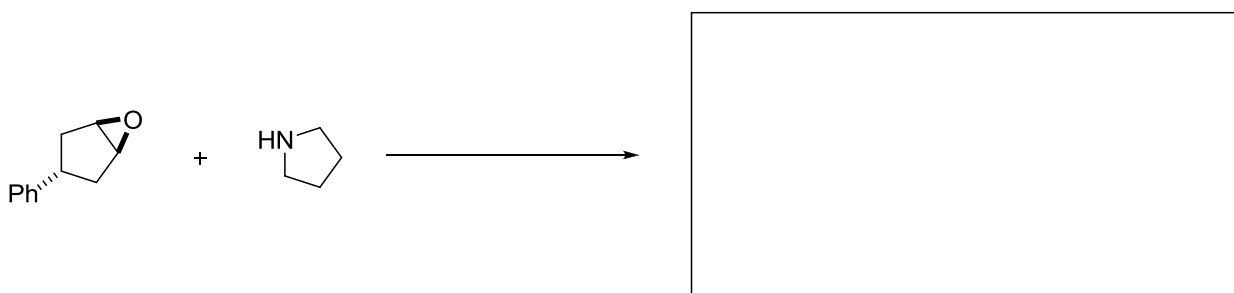
- Formulieren Sie den genauen Mechanismus der Reaktion unter Berücksichtigung der Stereochemie.
- Warum ist die Reaktivität der markierten Gruppe so viel höher als der aller anderen Acetatgruppen (Stichworte, Strukturformeln/Verweise auf Mechanismus)?
- Erläutern und begründen Sie das stereochemische Ergebnis der Reaktion (Stichworte, Strukturformeln).

Aufgabe 5

Synthetisieren Sie aus 1-Octanol den entsprechenden Benzylether unter geeigneten Bedingungen. Die Benzylgruppe des Produktes kann unter Freisetzung von 1-Octanol mit Iodtrimethylsilan wieder abgespalten werden. Formulieren Sie die Mechanismen dieser Reaktionen!

Aufgabe 6

Formulieren Sie die Reaktion des Epoxids (Oxirans) mit Pyrrolidin. Diskutieren Sie den stereochemischen Ablauf und die Konfigurationen von Edukt und Produkt!



Aufgabe 7

Ausgehend von L-Phenylalanin sollen Sie (S)-2-Hydroxy-3-phenylpropansäure herstellen. Machen Sie einen Vorschlag für diese Transformation!

Aufgabe 8

Benzylchlorid kann mit Cyanid-Salzen entweder in das entsprechende Nitril oder in ein Isonitril umgewandelt werden. Formulieren Sie diese Umsetzungen! Hydrolysieren Sie die entstandenen Produkte mit starker wässriger Säure (unter Erhitzen)!

Aufgabe 9

Formulieren Sie den Mechanismus der Aktivierung von Benzoesäure mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und N-Hydroxysuccinimid gefolgt von Reaktion mit (S)-Alanin-tert-butylester! Wie kann man den tert-Butylester chemoselektiv abspalten?