

**Organische Chemie II, WS 10, 1. Übung, 1.11.2010, 8.15 Uhr**

**Thema: Allgemeines/Nucleophile Substitution**

1. Erklären Sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:
  - a) weshalb Cyclopentadien bei Raumtemperatur hauptsächlich als Dimer vorliegt, aber als Monomer abdestilliert.
  - b) Weshalb Polystyrol beim Erhitzen depolymerisiert.
  
2. Zeichnen Sie die Energieprofile von zweistufigen Reaktionen:
  - a) mit einem frühen Übergangszustand!
  - b) mit einem späten Übergangszustand!Wie kann man die Geometrien (Energien) des jeweils ersten Übergangszustandes abschätzen? Geben Sie je eine plausible Beispielreaktion für diese Szenarien!

3. Geben Sie je zwei Beispiele aus folgenden Klassen von Lösungsmitteln:
  - a) unpolar
  - b) mäßig polar
  - c) polar, aprotisch
  - d) polar, protisch

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

4. a) Ordnen Sie die folgenden Teilchen in der Reihenfolge **zunehmender Nucleophilie** in Wasser!  $\text{Ph-O}^-$ ,  $\text{Et-OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{Et-S}^-$ ,  $\text{HO}^-$   
b) Ordnen Sie die folgenden Teilchen R-X in der Reihenfolge **zunehmender Elektrophilie** bei der  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktion mit Hydroxid-Ionen in Wasser!  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}$                        $-\text{X} = -\text{OSO}_2\text{CF}_3, -\text{F}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{I}, -\text{OH}$

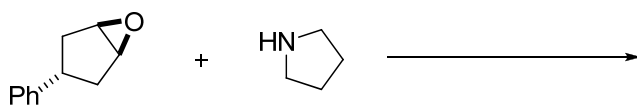
5. Aus (*R*)-2-Octanol sollen Sie 2-Iodoctan herstellen. Die folgenden Reagentien stehen Ihnen zur Verfügung:
  - a) NaI, in Aceton
  - b) wässriger Iodwasserstoff
  - c) 1. Tosylchlorid, Base; 2. NaI, in Aceton

Diskutieren Sie diese Reaktionen und ihre Mechanismen inklusive stereochemischen Verlauf.

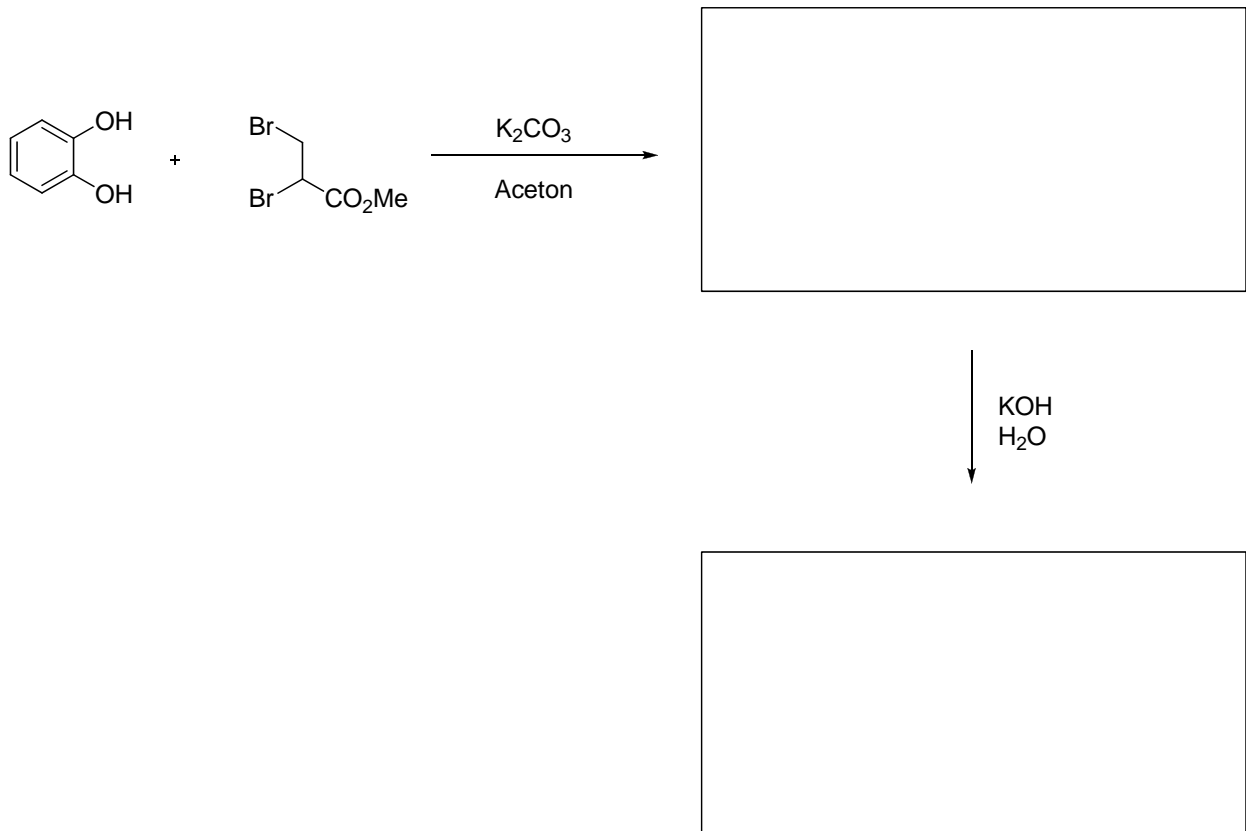
6. Synthetisieren Sie aus 1-Octanol den entsprechenden Benzylether unter geeigneten Bedingungen. Die Benzylgruppe des Produktes kann unter Freisetzung von 1-Octanol mit Iodtrimethylsilan wieder abgespalten werden. Formulieren Sie die Mechanismen dieser Reaktionen!

7. Die Dissoziation von Diarylchlormethan 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 Diphenylchlormethan). Erklären Sie kurz den Effekt dieser Substituenten!

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



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



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

11. Mit der Mitsunobu-Reaktion lässt sich die absolute Konfiguration von sekundären Alkoholen gezielt umkehren. Formulieren Sie diesen Prozess an einem geeignetem Beispiel mit allen durchlaufenen Zwischenstufen.