

# Vorlesung Organische Chemie 3, WS 2018/19

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

## Übungszettel Nr. 1: Radikalreaktionen

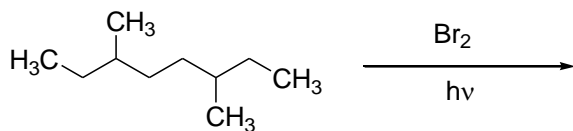
### Leseaufgabe

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. primären C-H-Bindungen an.

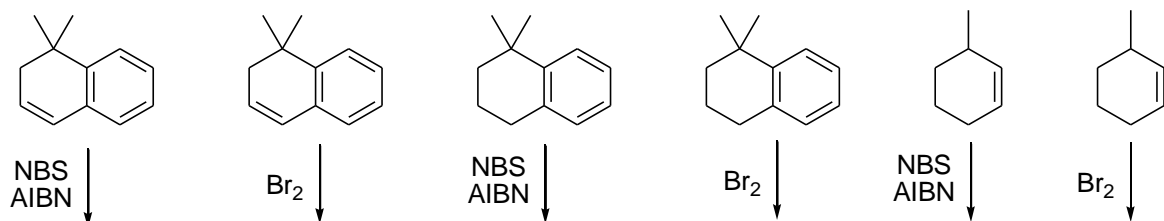


b) Welches Produktverhältnis ist bei der entsprechenden Chlorierung zu erwarten? Nehmen Sie eine Selektivität tertiär:sekundär:primär von 4:2,5:1 an.

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?

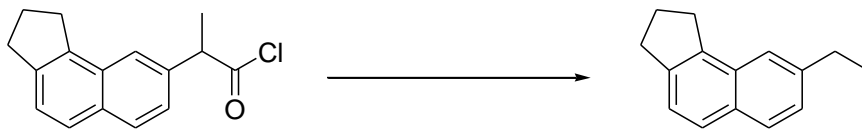
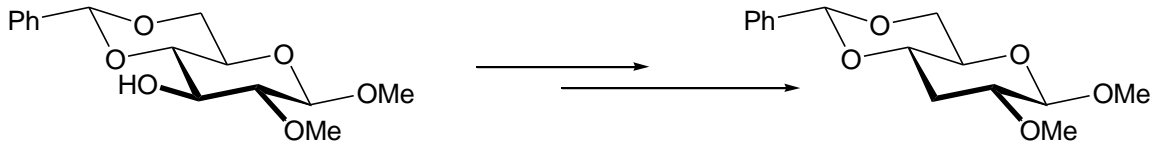
### Aufgabe 2

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.



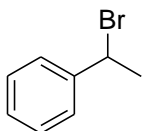
### Aufgabe 4

- 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  $\alpha$ -Alkoxyradikalen.

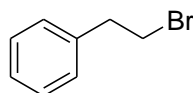
### Aufgabe 5

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

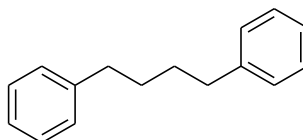
a)



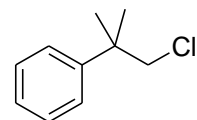
b)



c)

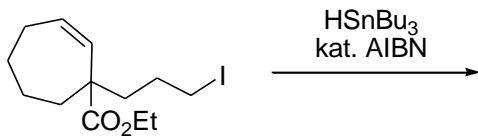


d)

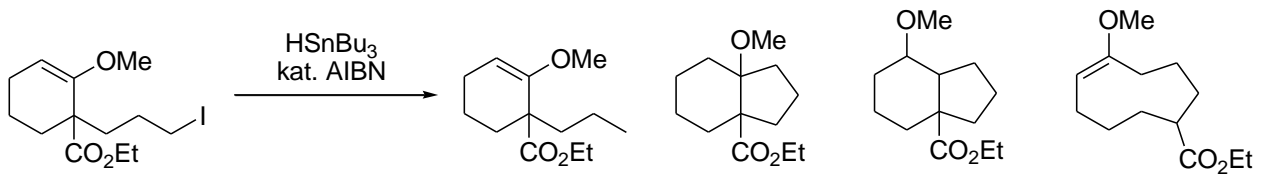


### Aufgabe 6

a) Welches Produkt erwarten Sie in der folgenden Umsetzung?

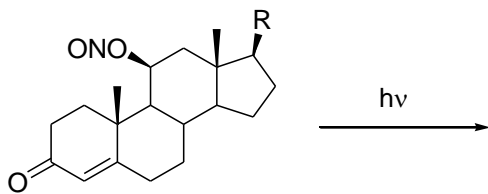


b) Zum Knobeln: In der folgenden Reaktion wurden vier Produkte beobachtet. Welches hätten Sie, aufgrund des in der Vorlesung gesagten, erwartet? Geben Sie plausible Mechanismen für die Bildung aller vier Produkte an.



### 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




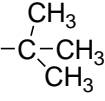



Bindungslängen in Ångström ( $10^{-10}$  m)

**Tabelle 1.** Richtwerte für Bindungsenergien und Bindungslängen.

<b>C-H</b>	<b>98</b>	<b>1.09</b>
<b>C-C</b>	<b>84</b>	<b>1.53</b>
<b>C=C</b>	<b>148</b>	<b>1.32</b>
<b>C≡C</b>	<b>200</b>	<b>1.18</b>
O-H	110	
<b>C-O</b>	<b>88</b>	<b>1.43</b>
<b>C=O</b>	<b>177</b>	<b>1.21</b>
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 <sub>3</sub>	107
H 	106
H 	106
H-CH <sub>3</sub>	110
H-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100
H-CCl <sub>3</sub>	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 F<sub>2</sub> auf?

**Tabelle 4.** Noch mehr Bindungsdissoziationsenergien.

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